Paris, Université

ANNALES
DE
L'INSTITUT HENRI POINCARÉ

RECUEIL DE CONFÉRENCES
ET MÉMOIRES DE CALCUL DES PROBABILITÉS ET PHYSIQUE THÉORIQUE

COMITÉ DE DIRECTION :

Ch. MAURAIN
Doyen de la Faculté des Sciences de Paris

Émile BOREL
Directeur de l'Institut H. Poincaré

J. PERRIN

P. LANGEVIN

RÉDACTION :

L. BRILLOUIN,
L. de BROGLIE, M. FRÉCHET

FASCICULE IV VOLUME I

INSTITUT HENRI POINCARÉ
11, RUE PIERRE-CURIE, 11

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
ÉDITEURS
49, BOULEVARD SAINT-MICHEL, 49
PARIS

ANNALES

DE

L'INSTITUT HENRI POINCARÉ

RECUEIL DE CONFÉRENCES

ET MÉMOIRES DE CALCUL DES PROBABILITÉS ET PHYSIQUE THÉORIQUE

COMITÉ DE DIRECTION :

Ch. MAURAIN
Doyen de la Faculté des Sciences de Paris

Émile BOREL
Directeur de l'Institut H. Poincaré

J. PERRIN

P. LANGEVIN

RÉDACTION :

L. BRILLOUIN,
L. de BROGLIE, M. FRÉCHET

FASCICULE IV

VOLUME I

INSTITUT HENRI POINCARÉ
11, RUE PIERRE-CURIE, 11

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
ÉDITEURS
49, BOULEVARD SAINT-MICHEL, 49
PARIS

Introduction à l'étude des spectres de bandes et de la constitution des molécules

PAR

L. BLOCH

Chapitre I. — Structure des spectres de bandes

1. *Molécules et Spectres de bandes.* — Dès les débuts de la Spectroscopie, les physiciens ont été amenés à distinguer deux sortes de spectres, les *spectres de raies* et les *spectres de bandes*. Les spectres de raies, dont des exemples typiques sont fournis par le spectre d'arc du sodium et celui du mercure, se composent de *séries* à raies espacées, les raies se resserrant et diminuant d'intensité à mesure qu'on s'approche de la *limite*. Les spectres de bandes (azote, cyanogène, etc.) sont des assemblages de *bandes* à raies très rapprochées (le nombre des raies peut dépasser 100 par Angström). Les bandes sont souvent diffuses par défaut de pouvoir résolutoire des instruments, mais prennent elles aussi un aspect plus ou moins régulier lorsqu'on les examine avec des appareils suffisamment dispersifs. A faible dispersion, le début d'une bande est assez bien marqué par une région de forte condensation des raies, qui est aussi une région de forte intensité, et qu'on appelle la *tête* de la bande.

Si l'on ne s'en rapportait qu'à l'aspect général des spectres de bandes, on serait amené à introduire dans l'ensemble de ces spectres beaucoup de subdivisions. Certains spectres de bandes (hydrure de cuivre) ne comportent qu'une seule bande ou un très petit nombre de bandes nettement isolées ; d'autres (iode) contiennent jusqu'à 100 bandes et davantage. Parfois les bandes sont à tête franchement mar-

quée et se suivent à distance suffisante pour former un *train de bandes* caractérisé ; d'autres fois les têtes de bandes sont voisines, et les bandes chevauchent les unes sur les autres de façon à donner l'aspect d'un *groupe de bandes* entremêlées. Quelques spectres (cas de l'hydrogène) sont formés de bandes à têtes très mal marquées, ces têtes s'évanouissant entièrement aux grandes dispersions, où l'on ne reconnaît plus dans la bande que des régions de raréfaction et de condensation des raies.

Malgré ces grandes variétés d'aspect, les spectres de bandes présentent une unité de structure incontestable. De même que la grande différence d'aspect entre le spectre du sodium (très pauvre en raies) et le spectre du fer (très riche en raies) n'empêche que l'un et l'autre doivent être attribués à l'*atome* qui les émet, l'émission des spectres de bandes doit dans tous les cas être rapportée à la *molécule*. Les doutes qui ont subsisté quelque temps à ce sujet (DUFFIEUX, FABRY) n'ont plus de raison d'être. Si certains spectres de bandes, comme celui de l'hydrogène H_2, présentent des particularités qui les distinguent qualitativement des spectres de bandes usuels, cela tient uniquement à ce que la molécule d'hydrogène est un cas limite, c'est la molécule la plus légère et la moins inerte de toutes. La découverte et l'analyse du spectre de bandes de l'hélium He_2 (Curtis) a fourni une transition très satisfaisante entre le spectre un peu anormal de H_2 et les spectres de bandes normaux.

Il convient donc de rapporter chaque spectre de bandes à la molécule qui sert de véhicule à ce spectre. A ce sujet, nous devons signaler dès à présent que les molécules qui transportent des spectres de bandes ne sont pas nécessairement (et de fait sont assez rarement) les *molécules stables* de la Chimie ordinaire. A cause même des conditions d'excitations du spectre (décharge électrique, température élevée, etc.) il est possible qu'il se forme dans la source des *molécules instables*, essentiellement transitoires, et plus aptes par cela même à rayonner de l'énergie. C'est bien ce que l'expérience vient confirmer. Les molécules dont nous aurons à parler sont des associations de deux ou de plusieurs atomes, mais leurs formules pourront être étrangères à la nomenclature chimique usuelle : des molécules comme He_2, Hg_2, CH, OH, CuH, AlO, BO, etc., ont été reconnues avec certitude par les spectroscopistes, bien qu'elles soient interdites par les conventions chimiques. Nous ne pensons pas qu'il y ait lieu de voir là aucune difficulté.

Disons encore que la plupart des spectres de bandes sont les analogues des *spectres d'arc* de la Spectroscopie ordinaire : ils sont associés à la molécule *neutre*. Les *spectres d'étincelle du premier ordre ou d'ordre supérieur*, qui sont associés aux *états d'ionisation* successifs de l'atome, ont pourtant aussi leurs analogues dans les spectres de bandes. On connaît au moins quelques spectres de bandes (N_2, O_2, CO, etc.), qui sont des « spectres d'étincelle du premier ordre » de la molécule, c'est-à-dire qui sont émis par la *molécule une fois ionisée*. On ne connaît pas encore d'exemple de spectre moléculaire d'ordre supérieur, sans doute parce que la violence des décharges nécessaires à une semblable excitation produirait d'abord la rupture du lien moléculaire. Pour ce même motif, beaucoup de spectres de bandes, appartenant à des molécules peu stables, sont difficiles à observer en émission dans la décharge électrique, et s'obtiennent mieux en absorption ou par fluorescence.

2. *Formule de Deslandres.* — La clef de la Spectroscopie atomique a été donnée par la formule de BOHR

$$h\nu = W' - W'' \tag{1}$$

qui exprime que l'atome rayonne l'énergie $h\nu$ lorqu'il passe de l'état initial dont le quantum est n' (et l'énergie W') à l'état final dont le quantum est n'' (et l'énergie W'') [1]. Cette formule comprend comme cas particulier la loi de la série de BALMER

$$h\nu = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \tag{2}$$

et sa validité paraît entièrement générale. Nous l'admettrons également comme rigoureuse pour les rayonnements moléculaires.

Pour ceux-ci, on a été longtemps sans connaître de formule comparable à la formule de BALMER, c'est-à-dire de formule d'interpolation empirique précise, pouvant suggérer une théorie simple. C'est à DESLANDRES qu'on doit d'avoir signalé le premier la formule qui représente avec une très grande exactitude la succession des fréquences dans une bande élémentaire

$$\nu = \nu_t + Cm^2 \qquad m = 0, 1, 2, \cdots \tag{3}$$

Ici ν_t désigne la fréquence de la *tête de bande*, C est un paramètre

(1) Les énergies sont égales aux « termes » spectroscopiques changés de signes.

constant. Il s'agit donc d'une *loi parabolique* pouvant s'exprimer en disant que *les différences premières entre les raies d'une même bande (mesurées dans l'échelle des fréquences) forment une progression arithmétique.* Pour des raisons sur lesquelles nous reviendrons bientôt, on préfère aujourd'hui numéroter les raies d'une bande non plus à partir de la tête de bande (souvent mal définie) mais à partir d'une raie théorique qu'on appelle la *raie–origine* ou *raie-zéro* de la bande. Cette raie, qui n'existe pas réellement dans la bande, y marque sa sa place par une *lacune* ou par un *blanc* facile à repérer. Si on choisit comme origine de la bande la raie en question, la formule de DESLANDRES prendra la forme

$$\nu = A + 2Bm + Cm^2 \qquad m = 0, 1, 2, \cdots \tag{4}$$

C'est sous cette forme que nous l'utiliserons désormais.

DESLANDRES a montré qu'une loi parabolique du type (4) s'applique non seulement aux raies d'une même bande, mais aux têtes de bandes d'un même système. Il introduisait donc un nouvel entier p tel que les fréquences ν_t fussent des polynômes du second degré en p. Comme un même spectre peut encore contenir plusieurs systèmes de bandes, DESLANDRES avait reconnu la nécessité de tenir compte de ce nouvel arbitraire en introduisant un troisième entier q.

Les formules paraboliques de DESLANDRES ne sont plus utilisées aujourd'hui sous la forme empirique que leur donnait leur auteur, mais elles gardent leur intérêt lorsqu'on les interprète comme des cas particuliers de la formule de BOHR (1). Nous écrirons donc pour la loi des têtes de bandes (ou plus rigoureusement pour la loi des raies-origines de bandes)

$$\nu_t = \nu_0 + (a'n' - b'n'^2) - (a''n'' - b''n''^2). \tag{5}$$

Dans cette formule, ν_0 représente, en unités de fréquence, un saut d'énergie quantifié invariable, le même pour toutes les têtes de bandes d'un système, et dont l'interprétation sera donnée bientôt. Les expressions $a'n' - b'n'^2$, $a''n'' - b''n''^2$, sont des énergies dans l'état initial n' et dans l'état final n''. La nature de ces énergies demeure encore mal définie. Si nous fixons l'un des deux nombres n', n'', l'autre devient le « nombre courant » qui caractérise le rang d'une tête de bande dans le système. A chaque tête de bande ainsi fixée correspondent enfin toutes les raies données par la formule (4) : il faut pour

les obtenir ajouter la fréquence ν fournie par (4) à la fréquence ν_t donnée par (5).

3. *Saut électronique, saut de vibration, saut de rotation.* — On voit que l'étude purement empirique des spectres de bandes amène, à la lumière de la théorie des quanta, à reconnaître dans la fréquence d'une raie quelconque la *somme* de trois sauts d'énergie quantifiés :

1° Le saut constant ν_0 ;

2° Le saut $(a'n' - b'n'^2) - (a''n'' - b''n''^2)$;

3° Le saut $A + 2Bm + Cm^2$.

Il reste à interpréter physiquement ces trois termes.

De ces trois éléments constitutifs de la fréquence ν, le premier ν_0 est de beaucoup le plus important. Son ordre de grandeur est par exemple 20 000 ou 40 000 cm^{-1}. C'est donc le même ordre de grandeur que celui des variations d'énergie électronique qui donnent naissance aux raies atomiques. Il est naturel d'admettre et nous admettrons désormais que l'émission lumineuse émanant d'une molécule est déterminée en première approximation par un saut électronique intérieur à la molécule. L'énergie libérée par la transition électronique est de beaucoup la plus grande partie de celle qui prend part au rayonnement. La place occupée par une raie dans le spectre est essentiellement déterminée par le *saut électronique* dont elle résulte.

Outre la possibilité de sauts électroniques intraatomiques, on conçoit aussi celle de sauts quantifiés entre les différents états *vibratoires* de la molécule (énergie d'oscillation des deux atomes l'un par rapport à l'autre). Les vibrations atomiques sont relativement lentes et l'énergie intéressée dans leur modification est beaucoup plus faible que celle des transitions électroniques. Elle est par, exemple, de 200 ou 400 unités de fréquence optique. C'est elle qui a pour mesure $an - bn^2$ et dont la variation nous donne le second terme de ν. Les écarts produits par ce terme sont ceux des têtes de bandes d'un même système. Ce système de bandes peut donc porter le nom de *système de vibration*.

Quant au troisième terme $A + 2Bm + Cm^2$, il provient de la *rotation* de la molécule prise dans son ensemble. Si cette rotation se fait à la façon de celle d'un corps solide, la Mécanique ondulatoire montre qu'elle est astreinte à procéder par sauts d'énergie quantifiés, dont la valeur est précisément $A + 2Bm + Cm^2$. Les variations d'énergie mises en jeu par ce mécanisme sont encore plus faibles que les variations d'énergie de vibration. Dans l'échelle des fréquences ou des nombres d'onde

elles se chiffrent par quelques unités seulement. Les écartements de raies attribuables à ce mécanisme seront donc très petits. C'est lui qui engendre la succession des raies d'une même bande, qu'on appellera pour pour cette raison *bande de rotation.*

Nous voyons qu'il y a un parallélisme assez étroit entre la structure de nos formules empiriques représentant les spectres de bandes et la structure des molécules qui les émettent. Déjà dans le domaine des spectres de raies, on sait que la belle simplicité de la formule de BALMER subit des modifications de plus en plus complexes à mesure qu'on veut représenter les séries spectrales d'atomes eux-mêmes plus complexes. A toute la complexité des atomes isolés, viendront s'ajouter dans le domaine des spectres de bandes les difficultés provenant du couplage de ces atomes (vibration) et du mouvement d'ensemble de la molécule (rotation). Il n'est d'ailleurs pas dit que nous ayons épuisé ainsi l'ensemble des échanges d'énergie dont une molécule peut être le siège (1). Mais la complication du problème moléculaire est déjà si grande (même dans le cas de la molécule diatomique) qu'on ne voit pas d'autre méthode pour l'aborder que celle dont la Physique fait partout usage : l'approximation successive en partant des variations d'énergie les plus notables, et en en corrigeant l'effet par l'introduction de termes successifs tenant compte des variations plus fines. A cet égard, il paraît tout à fait rationnel de décomposer les variations d'énergie donnant naissance à une raie spectrale en une *somme de trois termes* : terme électronique, terme de vibration, terme de rotation. Ces termes sont classés par ordre de grandeur décroissante et chacun corrige le précédent. Mais il est essentiel de comprendre que ce mode opératoire repose sur une convention, qui est l'ordre d'importance admis pour la succession des effets électroniques, des effets de vibration et des effets de rotation. Si dans des cas, qui pour le moment sembleraient exceptionnels ou anormaux, cet ordre venait à changer, nos classifications devraient être reprises. Il se passerait là un phénomène à rapprocher du passage, aujourd'hui bien constaté dans certains spectres de raies, des conditions de couplage normal aux conditions de couplage anormal (2).

(1) V. par exemple les récentes découvertes de Vegard sur les spectres de vibration des *réseaux cristallins.*

(2) V. HUND, *Linienspektra und Periodisches System der Elemente.*

Notons dans le même ordre d'idées que notre formule de sommation,

$$\nu = \nu_{\text{él.}} + \nu_{\text{vib.}} + \nu_{\text{rot.}}$$

implique que la somme des termes du second membre est positive, mais non que chacun d'eux le soit isolément. Il en est certainement ainsi de $\nu_{\text{él.}}$ qui prédomine de beaucoup sur les autres. Mais le terme $\nu_{\text{vib.}}$ et surtout $\nu_{\text{rot.}}$ peuvent être négatifs, et le sont effectivement dans certains cas. La formule (5) ne peut plus alors s'interpréter aussi simplement que la formule fondamentale (1) relative à un saut de quantum unique. Le fait que nous avons décomposé le phénomène réel en trois sauts quantiques superposés, nous oblige à admettre que dans certains cas ces sauts quantiques n'ajoutent pas leurs effets pour produire l'énergie rayonnée, mais se compensent plus ou moins entre eux, l'énergie rayonnée étant moindre que si le saut électronique existait seul. Tout se passe comme si une partie de l'énergie électronique était consommée à l'intérieur même de la molécule, pour accroître la vibration ou la rotation, par une sorte d'effet photoélectrique interne.

Chapitre II. — Structure d'une bande élémentaire

1. *Bandes simples.* — L'élément constitutif d'un spectre de bandes est la *bande de rotation* telle que nous l'avons définie plus haut, c'est-à-dire l'ensemble des raies correspondant au même saut électronique et au même saut de vibration, et ne différant que par le saut de rotation associé au quantum de rotation *m*. Un exemple typique de bande simple est fourni par les bandes de l'hydrure de cuivre (CuH). A cause de la nature du saut électronique qui les engendre (saut ^1S — ^1S, v. plus loin), ces bandes sont dépourvues de structure fine. Elles présentent d'une façon schématique le caractère qui leur est attribué par la théorie.

Une remarque qui s'impose au premier examen d'un cliché de bandes de ce genre (v. fig. 1), c'est que la bande se compose de deux *branches* c'est-à-dire de deux successions de raies en apparence indépendantes. L'une des branches est formée de raies à intervalles régulièrement croissants, l'autre se compose de raies dont les intervalles vont d'abord en décroissant. Les raies de cette dernière branche se resserrent et s'accumulent au voisinage de la tête de la bande, puis la branche fait re-

tout soit elle-même en même temps que l'écartement des raies commence à croître. La « tête » de bande n'est pas une raie correspondant à une fréquence définie, c'est la région du maximum de densité des raies et en même temps la région d'inversion de la bande. Elle n'existe que dans une seule des deux branches qui constituent la bande totale. Entre ces deux branches se trouve une lacune marquée par un blanc sur les clichés. C'est la place d'une raie manquante, qu'on appelle *raie-zéro* ou *raie-origine* de la bande.

Les faits qui précèdent, dont l'interprétation correcte a été donnée pour la première fois par FORTRAT, se formulent d'une façon précise

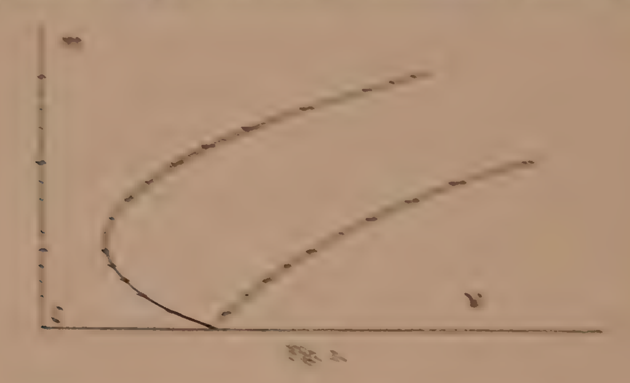


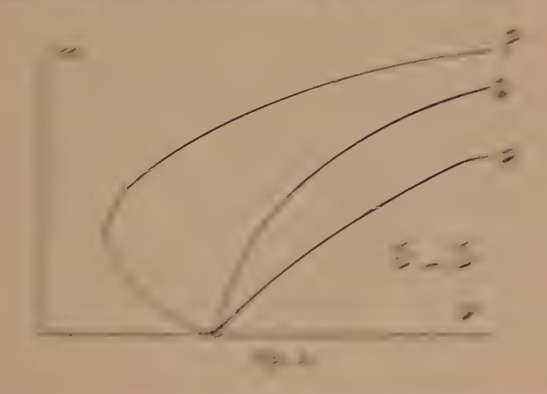
Fig. 2.

lorsqu'on exprime la fréquence ν des raies en fonction de leur rang m compté à partir de la raie-origine. On trouve alors que les deux branches d'une bande obéissent à la loi empirique de DESLANDRES

$$(1) \qquad \nu = A \pm 2Bm + Cm^2$$

Les courbes qui représentent les fréquences ν en fonction de l'entier m s'appellent les *paraboles de Fortrat*. La tête de bande est la fréquence qui correspond au sommet de la parabole de FORTRAT (pour lequel m n'est généralement pas un nombre entier). Les constantes A, B, C sont les mêmes pour les deux branches de la bande, la constante B étant prise avec le signe + pour l'une, avec le signe — pour l'autre. Si $C = 0$ (spectres de rotation pure, v. ci-dessous), la parabole de FORTRAT dégénère en une droite.

Comme C est généralement très inférieur à B, la branche — B s'éloignera de l'origine dans le sens des plus petites fréquences, c'est-à-dire vers le rouge ; la branche + B part au contraire dans le sens des plus



bientôt que cette grandeur est liée à la différence des moments d'inertie de la molécule dans l'état initial et dans l'état final.

En l'absence de toute structure fine, les trois paraboles P, Q, R, se coupent rigoureusement au même point (1). S'il y a structure fine, les paraboles se coupent encore approximativement au même point (bandes de l'eau, HEURLINGER). De toutes façons, les 3 branches P, Q, R d'une même bande marquent leur communauté d'origine parce qu'elles présentent toujours des complications solidaires soit sous l'influence de la structure fine soit sous l'influence d'un champ perturbateur extérieur.

2. *Bandes composées.* — Les bandes simples que nous venons de décrire sont tout à fait exceptionnelles dans les spectres moléculaires, comme les raies simples sont exceptionnelles dans les spectres atomiques. Le cas général pour les atomes est celui des raies multiples ou *multiplets*. On sait que le *degré de multiplicité* r est une des caractéristiques essentielles d'un atome déterminé. Rappelons que l'origine de cette multiplicité réside dans le couplage (magnétique) entre le moment azimutal l de l'électron par rapport au noyau et le moment de rotation propre ou *spins* de l'électron. S'il y a plusieurs électrons de valence, le moment l doit être remplacé par $L = \Sigma l$, et le spin résultant est $S = \Sigma s$, les Σ désignant des sommes vectorielles au sens de la théorie des quanta. La multiplicité r ou R est toujours égale à $2s + 1$ ou $2S + 1$.

Le mécanisme qui produit la multiplicité dans les spectres d'atomes est également en action dans les spectres de molécules. Lors d'une transition électronique intramoléculaire, l'électron de valence obéit en première approximation aux mêmes forces que dans l'atome libre et la multiplicité de niveaux qui en résulte ne diffère de celle d'un atome libre que par les termes de correction dus à la perturbation créée par l'atome voisin. On doit donc s'attendre à trouver dans les spectres moléculaires des termes analogues aux termes de simplets, doublets, triplets, etc., des spectres atomiques, termes qu'on désignera encore par les symboles ^1S, ^2S, ^1P, ^2P, etc.

Dédoublement (i). — Mais outre cette cause de multiplicité commune aux raies atomiques et aux raies moléculaires, il en existe au moins

(1) A l'approximation de l'ancienne théorie des quanta. Le mécanique ondulatoire prévoit de faibles écarts confirmés par l'expérience.

une autre qui est spéciale aux molécules. C'est celle dont l'effet est désigné par les techniciens (MULLIKEN, MECKE, HUND, etc.) sous le nom de *dédoublement* (*i*). On comprendra mieux l'origine du *dédoublement* (*i*) si l'on se rappelle d'abord que dans les spectres atomiques la multiplicité ordinaire correspond toujours à une dégénérescence : un niveau multiple d'ordre *r* est un niveau qui en première approximation est *r* fois dégénéré, et qui ne se dissocie en niveaux distincts que si l'on tient compte des fonctions perturbatrices (couplage de spin, champ magnétique, etc.). Or la molécule diatomique, la plus simple de toutes, possède une cause interne de dégénérescence qui n'existe pas dans le cas des atomes : elle est de révolution autour de la ligne des noyaux (1). Cette symétrie nouvelle entraîne, d'après la Mécanique ondulatoire (v. plus loin) une dégénérescence du premier ordre de tous les niveaux moléculaires, sauf du niveau ^1S. A l'exception de ce cas unique, toutes les branches de toutes les bandes, même des bandes de simplets, présenteront le dédoublement (*i*). A la place du schéma des 3 paraboles de FORTRAT, P, Q, R, valable exclusivement dans le cas des bandes ^1S — ^1S il faudra introduire dans le cas des bandes ^1S — ^1P par exemple un schéma de 3 paraboles *doubles* P_1 P_2, Q_1 Q_2, R_1 R_2. Les termes D, F, etc., sont également affectés du dédoublement (*i*). Le dédoublement (*i*) est toujours un dédoublement *fin*, c'est-à-dire que les branches P, Q, R sont dissociées chacune en deux branches très voisines, dont l'écartement augmente régulièrement avec le rang *m* de la raie. Différentes formules théoriques et empiriques ont été proposées pour le représenter. Une des meilleures est celle de HULTHÉN

$$\nu = A \pm 2Bm + m^2 \pm \delta m. \tag{9}$$

L'écartement des branches est donc simplement proportionnel à *m* et le coefficient (petit) δ est en rapport avec la nature des atomes qui constituent la molécule.

Dédoublement (*s*). — Aux effets fins du dédoublement (*i*) viennent se superposer, sitôt qu'on n'est plus dans le cas des simplets, les effets beaucoup plus grands du dédoublement (*s*), c'est-à-dire de la multiplicité électronique ordinaire produite par le spin.

Le dédoublement (*s*), par cela même qu'il est d'origine électronique, affecte essentiellement la valeur A de la fréquence origine de la bande.

(1) C'est l'axe qui est désigné généralement par la lettre *i*.

Cette fréquence, au lieu de rester unique, devient double, triple, etc., et les écarts ainsi réalisés sont du même ordre que les intervalles de doublets, de triplets, etc., des spectres atomiques. En général, ces écarts sont gros par rapport à ceux qui résultent du dédoublement (*i*).

D'après ce qu'on vient de dire, les paraboles de Fortrat d'une bande de doublets, au lieu d'être au nombre de trois, seront au nombre de douze, leur nombre étant multiplié par 2 par suite du dédoublement (*i*) et encore par 2 par suite du dédoublement (*s*).

La figure 3 relative aux bandes $^1S - ^1P$ devra être remplacée dans le cas $^2S - ^2P$ par une figure semblable à la suivante (v. fig. 4).

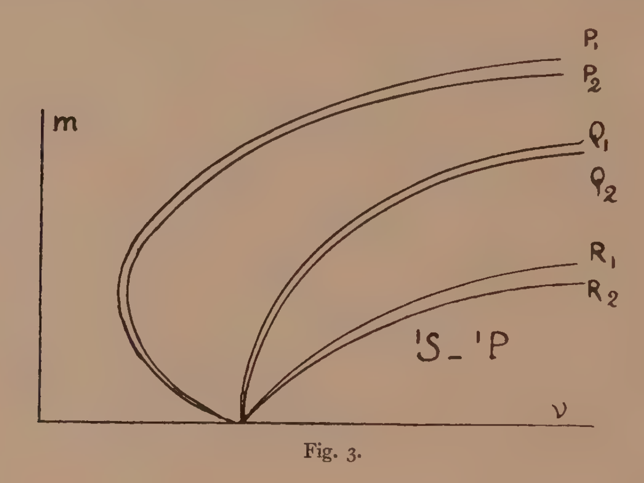


Fig. 3.

On voit que la bande totale représente déjà un ensemble très compliqué, dont l'analyse correcte offre des difficultés (bandes OH, CH, etc.). On remarque en particulier que si l'on cherchait à associer deux branches telles que P_1, P'_1 ou Q_1, Q'_1 etc., on observerait que ces deux branches, loin de se séparer progressivement comme l'exige le dédoublement (*i*), se rapprochent rapidement et régulièrement : c'est là un caractère qui décèle toujours le dédoublement (*s*). Les difficultés d'analyse sont encore plus grandes lorsque les deux branches ne sont pas assez développées pour qu'on puisse les suivre jusqu'à un rang éloigné (HgH, NO, par exemple). Alors la figure 4, réduite à sa partie voisine de l'axe des abscisses, simule deux bandes simples entièrement indépendantes. Enfin on connaît des cas (NO, BO, etc.), où plusieurs des branches théoriquement distinctes sont pratiquement

confondues et où cette superposition n'est révélée que par l'étude quantitative des intensités.

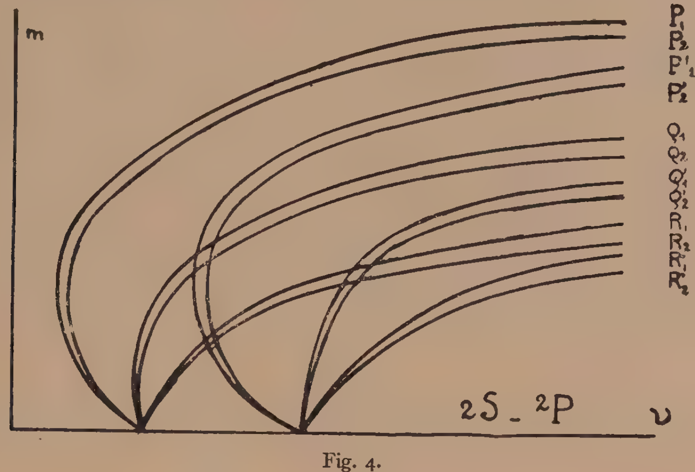


Fig. 4.

Le cas des bandes de triplets (N^2, C^2, etc.), ne se distingue pas essentiellement du précédent. Le schéma des paraboles correspondant à ce cas est celui de la figure 5.

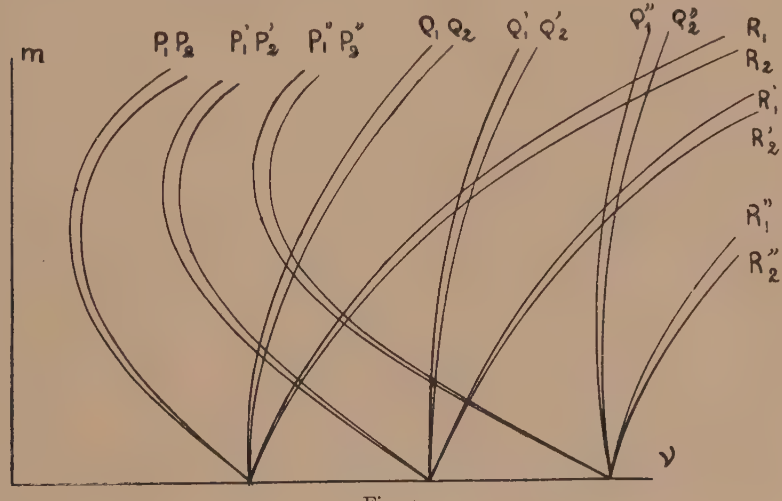


Fig. 5.

Dédoublement fin et dédoublement gros. — Nous avons dit tout à l'heure que le dédoublement (*i*) est généralement un dédoublement

fin, le dédoublement (*s*) un dédoublement gros. Cette discrimination est toute relative et n'est valable que dans des conditions bien délimitées. Nous savons par l'étude des spectres de raies que le dédoublement (*s*) (écarts des multiplets) varie dans des proportions énormes lorsqu'on passe des éléments légers aux éléments lourds. Pour un élément déterminé, le dédoublement d'un terme donné varie aussi beaucoup avec le quantum principal, c'est-à-dire avec le rang du terme dans la série. Ces circonstances font qu'il n'est pas toujours très facile de discerner à première vue sur un spectre de bandes la nature du dédoublement. C'est seulement une fois que l'analyse du spectre a été complètement achevée qu'on peut vérifier par des recoupements l'exactitude des interprétations théoriques.

Chapitre III. — Bandes de rotation pure

Une circonstance qui a été très favorable au développement de la théorie est la découverte de spectres moléculaires à l'émission desquels les électrons ne prennent aucune part, pas plus que les vibrations atomiques. Les seuls changements d'énergie corrélatifs de l'émission sont des changements quantifiés dans l'énergie cinétique de rotation. C'est à SCHWARZSCHILD qu'on doit la théorie de ces phénomènes, à BJERRUM et à EUCKEN les premières vérifications expérimentales sur les spectres de HCl, H_2O, NH_3, etc.

La théorie a considéré d'abord la molécule (diatomique) comme un corps solide invariable ne pouvant tourner qu'autour d'un axe fixe passant par le centre de gravité et perpendiculaire à la ligne des noyaux. Le moment quantifié de la quantité de mouvement est alors

$$J\omega = \frac{mh}{2\pi} \tag{1}$$

si J désigne le moment d'inertie de la molécule et $2\pi\omega$ la fréquence. On a donc pour l'énergie de rotation W_R

$$W_R = \frac{1}{2} J\omega^2 = \frac{m^2h^2}{8\pi^2 J}. \tag{2}$$

Dans cette formule $J = \mu r^2$, si r désigne la distance des deux atomes

qui constituent la molécule ($r = r_1 + r_2$) et μ la *masse réduite* de celle-ci, c'est-à-dire la grandeur déterminée par la relation

$$(3) \qquad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2}$$

μ_1 et μ_2 sont les masses des deux atomes, r_1 et r_2 leurs distances au centre de gravité.

Divisons W_R par hc pour passer des unités mécaniques (ergs) aux nombres d'onde (fréquences spectroscopiques), il vient

$$(4) \qquad W_R = \frac{hm^2}{8\pi^2 cJ} = Bm^2$$

en posant pour abréger

$$(5) \qquad B = \frac{h}{8\pi^2 cJ}.$$

La substitution à h et à c de leurs valeurs numériques permet d'écrire (4) sous la forme

$$(6) \qquad W_R = \frac{27{,}7 \cdot 10^{-40}}{J} m^2.$$

A cette formule, qui est déduite de l'ancienne théorie des quanta, la théorie nouvelle fondée sur la Mécanique ondulatoire apporte une légère correction [1]. Elle écrit à la place de (4)

$$(7) \qquad W_R = Bm(m + 1)$$

ou très sensiblement

$$(8) \qquad W_R = B\left(m + \frac{1}{2}\right)^2$$

expliquant ainsi que la théorie des spectres de bandes fasse intervenir au lieu des quanta entiers m, des quanta semi-entiers $m + \frac{1}{2}$. Empiriquement ce résultat avait été présumé avant toute théorie.

Si la molécule étudiée n'est pas diatomique, elle ne possédera plus un degré de liberté de rotation unique, correspondant au moment d'inertie J, mais trois degrés de liberté de rotation, correspondant à trois moments d'inertie principaux J_1, J_2, J_3. La quantification du mouvement de ce rotateur « asymétrique » soulève des difficultés mathé-

(1) V. par exemple, E. Bloch, *L'ancienne et la nouvelle théorie des quanta*, p. 297.

matiques. Les difficultés s'atténuent beaucoup lorsque le rotateur devient symétrique, c'est-à-dire lorsqu'on a $J_1 = J_2$ (avec $J_3 \neq 0$).

En appelant alors j le quantum du moment total de rotation, m, le quantum du moment partiel suivant l'axe correspondant à J_3, on trouve les deux conditions de quanta

$$W_{R_1} = \frac{h^2}{8\pi^2 J_1}(j^2 - m^2) \tag{9}$$

$$W_{R_3} = \frac{h^2}{8\pi^2 J_3} m^2. \tag{10}$$

D'où

$$W_R = W_{R_1} + W_{R_3} = \frac{h^2}{8\pi^2}\left[\frac{1}{J_1} j^2 + \left(\frac{1}{J_3} - \frac{1}{J_1}\right) m^2\right] \tag{11}$$

avec la condition évidente

$$m \leqq j \tag{12}$$

et cette formule est remplacée dans la théorie nouvelle par la formule peu différente

$$W_R = \frac{h^2}{8\pi^2}\left[\frac{1}{J_1} j(j+1) + \left(\frac{1}{J_3} - \frac{1}{J_1}\right) m^2\right]. \tag{13}$$

La règle de sélection applicable au quantum m dans le cas du rotateur rigide est

$$\Delta m = 0, \pm 1. \tag{14}$$

Nous verrons plus loin qu'elle peut être différente dans le cas du rotateur déformable (molécule d'hydrogène).

Si nous voulons soumettre ces formules à un contrôle expérimental, nous nous heurtons à une double difficulté. D'abord les fréquences auxquelles on peut s'attendre d'après les lois du type (4) ou (6) sont extrêmement faibles, elles correspondent toujours à des rayonnements situés dans l'infra-rouge très lointain (λ de l'ordre de 100 μ). De plus nous sommes avertis par le principe de correspondance que les corps capables d'émettre un spectre de rotation pure (sans vibration ni saut électronique) sont d'une nature très spéciale : il faut que leurs molécules possèdent à l'état normal un *moment électrique* différent de zéro (dipôle électrique). Seules les variations de moment produisent du rayonnement, et puisqu'ici nous n'avons d'autre source de variation qu'une rotation d'ensemble, il faut que cette rotation accélère un moment

préexistant. De semblable dipôles permanents existent dans les molécules HCl, HBr, HI, H_2O, NH_3, et c'est ce qui explique que sur les corps en question on ait pu déceler des spectres de rotation pure (PASCHEN, RUBENS, E. v. BAHR, CZERNY, etc.).

Partons de la formule donnée par la Mécanique ondulatoire

$$W_R = Bm(m + 1). \tag{15}$$

La règle de sélection (14) n'autorise ici que la transition

$$\Delta m = -1 \tag{16}$$

car pour $\Delta m = 0$ ou $+ 1$ on trouverait une fréquence nulle ou négative. La loi des fréquences à l'intérieur d'une bande de rotation pure est donc

$$\nu = 2Bm. \tag{17}$$

Au lieu de cela, l'ancienne théorie des quanta ($W_R = Bm^2$) conduisait à la loi

$$\nu = B(2m - 1). \tag{18}$$

Les formules (17) et (18) concordent toutes deux avec l'expérience en ce qu'elles prévoient une bande infrarouge constituée de raies équidistantes dans l'échelle des fréquences. Les mesures de CZERNY sur HCl, entre $44^{\mu},15$ et $96^{\mu},0$ donnent effectivement ce résultat. Mais pour autant qu'on puisse extrapoler ces mesures jusqu'à l'origine même de la bande ($m = 1$), on trouve pour la fréquence de la raie-origine un nombre qui s'accorde beaucoup mieux avec la valeur 2B prévue par la théorie nouvelle qu'avec la valeur B demandée par la théorie ancienne. Il y a là un premier exemple des progrès que la théorie doit aux calculs de la Mécanique ondulatoire.

La constante B une fois déterminée par l'expérience, on tire la valeur du moment d'inertie J de la molécule de l'équation

$$B = \frac{h}{8\pi^2 cJ}. \tag{19}$$

Pour HCl on trouve $J = 2{,}64.10^{-40}$, en bon accord avec ce qu'on peut prévoir d'après la constitution de cette molécule.

Le cas des molécules polyatomiques, régi par la formule (13), peut aussi jusqu'à un certain point être soumis au contrôle de l'expérience.

En isolant pour plus de simplicité les deux cas « fondamentaux » correspondant aux règles de sélection

$$\Delta j = \pm 1 \qquad \Delta m = 0$$

et

$$\Delta j = 0 \qquad \Delta m = \pm 1$$

on trouve les deux formules de bandes suivantes

$$(20)_1 \qquad \nu_1 = 2B_1 j$$

$$(20)_2 \qquad \nu_2 = 2(B_3 - B_1)\left(m - \frac{1}{2}\right)$$

avec les notations conformes à (19)

$$(21) \qquad B_1 = \frac{h}{8\pi_2 c J_1} \qquad B_3 = \frac{h}{8\pi^2 c J_3}.$$

La différence caractéristique entre les deux bandes $(20)_1$ et $(20)_2$ est que l'une procède par nombres entiers, l'autre par semi-entiers. Dans le cas de l'ammoniaque (NH_3), on n'a isolé jusqu'ici qu'une seule de ces bandes, celle qui procède par entiers, et dont la formule serait d'après BADGER

$$\nu = 19{,}96m - 0{,}00508\, m^2 \text{ (1)}.$$

Bien entendu, on peut prévoir aussi des « séries de sommation » ou des « séries de différence » $\nu_1 \pm \nu_2$ correspondant aux lois de sélection $\Delta j = + 1$, $\Delta m = + 1$ ou $\Delta j = + 1$, $\Delta m = -1$. Il n'y a pas lieu d'insister sur ces bandes, probablement plus faibles que les bandes fondamentales et que l'expérience n'a pas encore révélées.

Lorsque la molécule a 3 moments d'inertie inégaux, le problème devient encore plus compliqué. Dans le cas de l'eau, les trois moments d'inertie sont liés par la relation $J_1 = J_2 + J_3$ (qui exprime que les 3 atomes sont nécessairement dans un même plan). On a reconnu expérimentalement des bandes du type entier ou semi-entier telles que la bande de RUBENS $\nu = 25{,}5\, j$, la bande de WITT $\nu = 16{,}8\left(m - \frac{1}{2}\right)$ et une troisième bande $\nu = 15{,}5\left(p - \frac{1}{2}\right)$ située dans l'infrarouge moins lointain ($\lambda < 30\ \mu$). L'existence de ces 3 bandes est bien certaine, leurs constantes se retrouvent dans d'autres parties du spectre infrarouge (spectre de vibration-rotation, v. plus loin). Mais leur inter-

(1) Le terme en m^2 n'est pas prévu dans notre théorie de première approximation.

prétation n'est pas encore rigoureusement fixée, et il subsiste de ce fait quelques doutes sur la position respective des atomes dans la molécule d'eau.

Chapitre IV. — Bandes de rotation-vibration

Le cas le plus simple après celui des bandes de rotation pure est celui où il y a à la fois rotation et vibration de la molécule, toujours sans intervention de sauts électroniques. Les bandes produites par ce mécanisme s'appellent *bandes de rotation-vibration.* Elles servent d'intermédiaire entre les bandes de rotation pure et les bandes électroniques proprement dites.

On ne rencontre pas dans la théorie des spectres de bandes le cas du vibrateur pur (sans rotation), car sitôt que les deux atomes constitutifs d'une molécule gazeuse oscillent l'un par rapport à l'autre, le théorème d'équipartition exige qu'il y ait aussi une rotation d'ensemble. On ne peut donc transposer simplement au cas de la molécule les formules classiques du vibrateur linéaire établies par PLANCK

(1) $$W_v = nh\nu$$

ou

(2) $$W_v = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu,$$

dont la dernière est seule correcte d'après la Mécanique quantique nouvelle. Ces formules doivent être modifiées en un double sens :

1° Les vibrateurs atomiques ne sont pas linéaires, la force de rappel qui unit les atomes n'est pas proportionnelle à la déformation, mais fonction plus ou moins compliquée de cette déformation. En assez bonne approximation on peut assimiler les vibrateurs moléculaires à des « *oscillateurs anharmoniques* » pour lesquels l'énergie vibratoire est donnée d'après l'ancienne théorie des quanta par l'expression

(3) $$W_v = an - bn^2$$

que la Mécanique quantique corrige en remplaçant n par $n + \frac{1}{2}$, mais qu'il est souvent suffisant d'utiliser telle quelle. La constante b est petite par rapport à a.

2° Il est nécessaire de tenir compte de l'*interaction* entre le mouvement de vibration et le mouvement de rotation. L'énergie de rotation étant beaucoup plus faible que l'énergie de vibration, c'est la première surtout qui sera modifiée par l'interaction. On pourra conserver pour l'énergie de vibration la formule (3), les constantes a et b demeurant indépendantes du quantum de rotation m. Mais les formules relatives à l'énergie de rotation devront subir certaines corrections. Ces corrections ont été calculées dans des hypothèses simplifiées (KRATZER) et se résument dans la formule suivante

$$W_R = B_n m^2(1 - u^2m^2) \tag{4}$$

qui doit remplacer l'équation de la page 323.

$$W_R = Bm^2.$$

On voit que la différence porte d'une part sur l'introduction d'un terme biquadratique en m^4 (ce terme est très souvent négligeable et n'intervient que dans les écarts à la loi de DESLANDRES), d'autre part sur la valeur apparente du moment d'inertie J $\left(B = \frac{h}{8\pi^2 cJ}\right)$. Le calcul et l'expérience montrent qu'on est en droit de poser

$$B_n = B_0(1 - \alpha n) \tag{5}$$

α étant une constante positive petite. En d'autres termes, le moment d'inertie apparent augmente avec le quantum de vibration n.

Les constantes a, b, B_0, α, u qui, à l'ordre d'approximation auquel nous nous tenons, déterminent entièrement l'état quantique de la molécule, ne sont pas toutes indépendantes, car on a d'après la théorie la relation $u = \frac{2B_0}{a}$.

Les 4 constantes indépendantes a, b, B_0, α, peuvent être mises en rapport avec la fonction

$$U = F(r)$$

qui mesure l'énergie potentielle des deux atomes supposés placés à la distance r. Bien que la forme exacte de cette fonction ne puisse être fixée *a priori*, on voit clairement que son allure générale doit être celle de la figure 6. L'énergie potentielle, supposée nulle à l'infini, décroît lentement lorsque les atomes se rapprochent sous l'effet de leur attraction mutuelle ; elle passe par un minimum correspondant à l'équilibre stable, puis remonte rapidement quand les deux atomes

sont assez voisins pour exercer l'un sur l'autre des répulsions énergiques. L'abscisse r_0 représente la distance des atomes dans la molécule stable une fois formée, l'énergie D_0 est l'énergie de dissociation. Il est facile de montrer (KRATZER, MECKE, etc.), que les coefficients a, b, B_0, α s'expriment en fonction des dérivées successives de $F(r)$ dans la position d'équilibre : $F(r_0)$, $F'(r_0)$, $F''(r_0)$, $F'''(r_0)$, $F''''(r_0)$. Nous n'aurons pas à utiliser ces expressions qui sont d'ailleurs seulement approximatives.

La théorie du vibrateur rotateur, dont les formules ont été données ci-dessus, a été faite seulement dans le cas de la molécule diatomique. Le cas des molécules polyatomiques est trop compliqué pour être traité

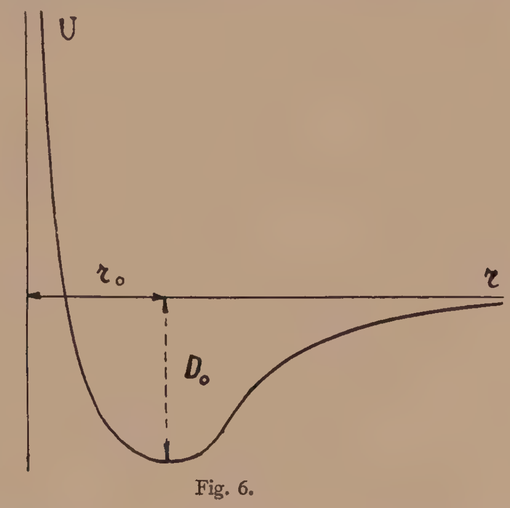


Fig. 6.

par le calcul dans toute sa généralité. L'expérience montre qu'on rencontre ici divers degrés de liberté de vibration, donnant naissance à des fréquences qui en première approximation s'ajoutent sans s'influencer.

Cherchons à voir dans quelle mesure les formules théoriques de la page précédente sont vérifiées par l'expérience.

A cause de l'indépendance relative de la vibration et de la rotation, les fréquences résultantes seront du type.

(6) $$\nu = \nu_v + \nu_R$$

avec

(7) $$\nu_v = a(n' - n'') - b(n'^2 - n''^2)$$

et

(8) $$\nu_R = B_n' m'^2 - B_n'' m''^2$$ (1)

Supposons que l'état de vibration final n'' soit l'état normal $n'' = 0$. Les transitions $n' - n'' = 1 - 0, 2 - 0, 3 - 0$, etc., seront les plus fréquentes et les bandes de vibration correspondantes seront les plus intenses du spectre. La bande $1 - 0$ s'appelle la bande « *fondamentale* », les suivantes sont les bandes *harmoniques*, bien qu'à cause de la présence du terme en $b\ (n'^2 - n''^2)$ leurs fréquences ne soient pas des harmoniques purs de la fréquence fondamentale. Les transitions $n' - n'' = 2 - 1, 3 - 1$, etc., seront beaucoup moins abondantes que les précédentes, elles donnent lieu à des bandes de vibration faibles, à peine discernables d'ailleurs des bandes fondamentales à la faveur du terme quadratique $b\ (n'^2 - n''^2)$.

A chaque fréquence de vibration ν_n se trouveront associées les 3 bandes de rotation P, Q, R correspondant à $\Delta m = +1$, $\Delta m = 0$, $\Delta m = -1$. Les formules de ces bandes sont un peu plus compliquées que dans le cas de la rotation pure à cause de la variation de B_n avec n impliquée par l'équation (5). On trouve aisément pour la fréquence totale les formules

(P) $$\nu = \nu_v - B_0[2 - \alpha(n'' + n'')](m + 1) \quad - \alpha B_0(n' - n'')(m + 1)^2$$

(Q) $$\nu = \nu_v \quad - \alpha B_0(n' - n'')m^2$$

(R) $$\nu = \nu_v + B_0[2 - \alpha(n' + n'')]m \quad - \alpha B_0(n' - n'')m(m + 1$$

Les termes en α sont toujours petits. On voit que les branches P, Q, R ont la forme parabolique prévue par la théorie, mais à cause de la petitesse du terme du second degré, le sommet de la parabole n'est jamais accessible à l'expérience. Les bandes de vibration-rotation n'ont donc pas de *tête* ou d'*arête*, pas plus que les bandes de rotation pure (pour lesquelles $\alpha = 0$ et $\nu_v = 0$). La branche Q, qui n'existe pas dans les bandes de rotation pure, se réduit ici à une tache diffuse, généralement faible, située au milieu de la lacune.

Les spectres de vibration-rotation sont moins éloignés dans l'infrarouge que les spectres de rotation pure. Les bandes de vibration-rotation de CO sont situées, par exemple, vers 4,66 μ, 2,37 μ, 1,573 μ, celles de NO vers 5,3 μ. Ceci tient à ce que l'ordre de grandeur des sauts de vibration est supérieur à celui des sauts de rotation. Les

(1) On néglige le terme biquadratique en $u^2 m^4$.

molécules à dipôles permanents (HCl, H_2O, NH_3) qui émettent des spectres de rotation pure peuvent aussi émettre des spectres de vibration-rotation, les exemples les mieux étudiés de bandes de vibration-rotation sont ceux de HCl, HBr, HI (IMES, KRATZER, etc.).

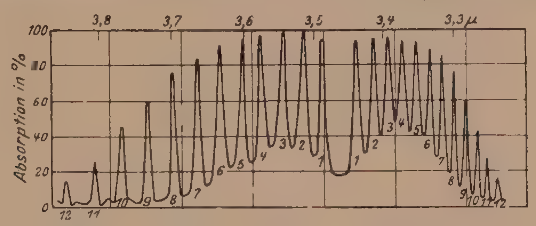


Fig. 7. — Bande HCl vers 3,5μ (d'après IMES).

La figure 7 ci-jointe représente le spectre de vibration-rotation de l'acide chlorhydrique d'après IMES. Si une molécule est dépourvue de moment permanent, le principe de correspondance laisse pourtant prévoir la possibilité d'un spectre de vibration-rotation dans

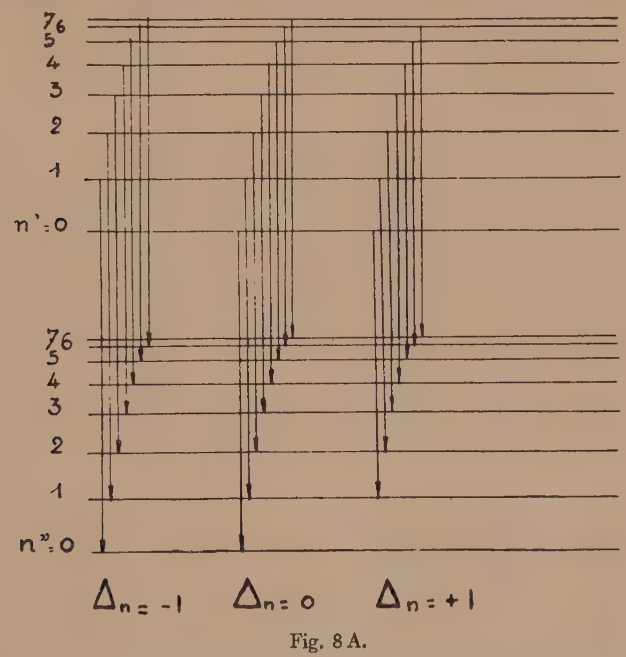


Fig. 8 A.

les molécules assez dissymétriques pour qu'un moment soit créé par la vibration même. C'est le cas de CO_2, CH_4, C_6H_6. Les molécules ri-

goureusement symétriques (H_2, O_2, N_2, Cl_2,...) n'ont pas de spectre de vibration infrarouge. Dans certaines molécules symétriques telles que CO_2, auxquelles on attribue aujourd'hui la structure rectiligne O — C — O, les vibrations dissymétriques de C perpendiculairement à l'axe O — O (vibrations actives) peuvent donner du moment électrique et du spectre infrarouge ; les vibrations longitudinales symétriques des deux atomes O de part et d'autre de C ne créent pas de moment (vibrations inactives) et ne peuvent à elles seules donner naissance à un spectre infrarouge.

Dans le cas de HCl, NH_3, H_2O, l'étude quantitative des spectres de vibration-rotation a permis de retrouver dans ces spectres les différences de fréquence caractéristiques du spectre de rotation pure $\Delta\nu = 2B$. Il y a là une confirmation importante de nos idées sur le mécanisme d'émission de ces spectres, en même temps qu'un moyen de contrôle de la valeur du moment d'inertie J.

Les molécules polyatomiques possèdent aussi des spectres de vibration-rotation très compliqués dont certaines bandes ont pu être isolées. C'est ainsi que la bande

$$\nu = 3\,090\,n - 58n^2$$

se trouve dans tous les composés organiques contenant à la fois les atomes C et H, et est attribuée à la liaison C-H. Cette bande est présente par exemple dans CH^3, CH^4Cl, CH^2Cl^2, $CHCl^3$, mais non dans CCl^4.

L'effet Raman, qui fait connaître indirectement par voie photographique les fréquences infrarouges des molécules, semble devoir permettre un contrôle précieux des formules de bandes obtenues par l'emploi de la pile thermoélectrique.

Chapitre V. — Bandes électroniques

1. *Systèmes de bandes électroniques.* — Les bandes les plus nombreuses et les mieux étudiées des spectres moléculaires sont les bandes dites *électroniques*, parce que la partie prépondérante de l'énergie rayonnée est empruntée, comme dans le cas des spectres de raies, à une transition électronique. La grandeur du quantum attaché à cette transition a pour effet que les fréquences de la bande, au lieu d'être rejetées dans l'infrarouge lointain comme il arrive pour les bandes

de rotation ou dans le proche infrarouge comme il arrive pour les bandes de vibration-rotation, se trouvent reportées dans le spectre visible. On a observé des bandes électroniques dans tout l'intervalle de 10 000 A à 700 A ; les plus nombreuses sont situées dans la région spectrale facilement accessible entre 6 000 et 2 000 A.

Si $\Delta W_e = h\nu_e$ désigne le quantum d'énergie libéré par une transition électronique, à un même saut électronique correspond une valeur fixe de ν_e et le système complet des bandes attachées à la transition électronique s'écrit (en faisant abstraction des termes de rotation)

$$\nu = \nu_e + (a'n' - b'n'^2) - (a''n'' - b''n''^2). \qquad (1)$$

Un pareil système de bandes est à double entrée, et peut être figuré par le tableau ci-joint

n'' \ n'	0	1	2	3	..
0	00	01	02	03	..
1	10	11	12	13	..
2	20	21	22	23	..
3	30	31	32	33	..

Dans ce système il y a intérêt à isoler suivant les cas certains sous-systèmes ou *suites de bandes*. En posant n' = Const. (état initial constant), nous obtenons des *suites de bandes horizontales* ; en posant n'' = Const. (état final constant) nous obtenons des *suites de bandes verticales*. En nous imposant la restriction $n' - n''$ = Const. nous obtenons des *suites de bandes diagonales*. La suite pour laquelle $\Delta n = 0$ forme la *diagonale principale* du tableau, les suites $\Delta n = \pm 1$, $\Delta n = \pm 2$, etc., sont figurées par les *diagonales secondaires*.

La structure d'un spectre en *groupes de bandes* (v. plus haut p. 310) est marquée par la prédominance des suites diagonales. Dans le spectre typique du cyanogène, la bande de vibration la plus intense (λ 3 883) est construite sur la diagonale principale ($\Delta n = 0$). Les bandes λ 4 216 et λ 3 592 appartiennent aux deux diagonales secondaires $\Delta n = +1$ et $\Delta n = -1$ (Cf. fig. 8 A).

Lorsqu'un spectre a une structure en *trains de bandes*, les suites de bandes prédominantes sont soit les suites horizontales, soit les suites verticales. Les suites horizontales (n' = Const.) sont particulièrement

bien marquées en émission, parce que l'émission est corrélative du retour de la molécule d'un certain état d'excitation vibratoire bien déterminé (n') attaché à un niveau électronique supérieur jusqu'à des états vibratoires finaux quelconques (n'') appartenant à l'état électronique inférieur (V. fig. 8 B.). En absorption, ce sont surtout les suites de bandes verticales ($n'' =$ Const.) qui seront faciles à observer : l'absorption part en effet d'un niveau électronique inférieur où la molécule possède un quantum de vibration déterminé (généralement $n'' = 0$) pour se terminer au niveau électronique supérieur où le quantum vibratoire peut être quelconque. Les suites de bandes horizontales ou verticales les plus intenses et les plus faciles à observer dans les conditions usuelles sont celles pour lesquelles $n' = 0$

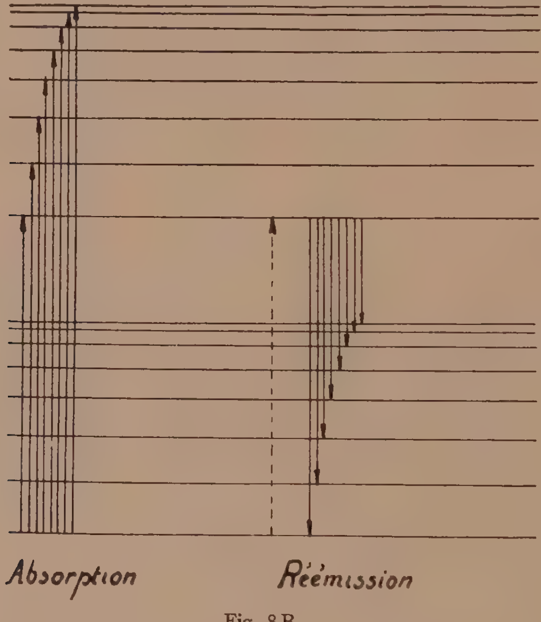


Fig. 8 B.

ou $n'' = 0$. Les suites de bandes pour lesquelles n' ou n'' sont égaux à 1, 2, etc., sont généralement d'une importance tout à fait subordonnée et souvent invisibles.

D'après la manière même dont ont été définies les suites horizontales et les suites verticales de bandes, il est clair qu'une suite de ce genre doit satisfaire en toute rigueur au critérium suivant : *dans toutes*

les bandes d'une même suite horizontale (ou vertivale) les différences de fréquence entre deux raies consécutives (de mêmes rangs) sont les mêmes. Ces différences mesurent en effet les différences entre deux états initiaux (ou finaux) invariables.

Ce critérium est d'une grande importance pour établir le numérotage exact des rangs n' et n''. Il reste une difficulté à établir ce numérotage en valeur absolue, c'est-à-dire à déterminer avec certitude les *bandes origines* $n' = 0$ ou $n'' = 0$. L'expérience montre que dans tous les spectres à structure diagonale (groupes de bandes du cyanogène), la bande prédominante est la bande (0, 0). On a ainsi une règle commode pour établir un numérotage absolu. Lorsque le spectre a une structure horizontale ou verticale (trains de bandes, cas de l'iode par exemple), la bande la plus intense n'est pas toujours celle pour laquelle $n = 0$, et le point de départ de la numération ne peut être fixé qu'après une analyse complète du spectre.

2. *Structure d'une bande électronique.* — La principale différence qui sépare les bandes électroniques des bandes de vibration-rotation est la suivante. Dans ces dernières, comme nous l'avons fait remarquer, il n'y a qu'une interaction faible entre le mouvement de rotation et le mouvement de vibration, interaction qui s'exprime par la faible variation du moment d'inertie avec le quantum vibratoire telle qu'elle ressort de la formule

$$B_n = B_0(1 - an).$$

Lorsqu'un saut électronique se superpose à la vibration et à la rotation, la perturbation subie par la molécule est telle que le moment d'inertie peut varier beaucoup. Les formules générales des branches, P, Q, R deviennent maintenant

$$(3) \begin{cases} m'' = m' + 1 & \text{P} \quad \nu = \nu_e + \nu_v - (B_n' + B_n'')(m+1) + (B_n' - B_n'')(m+1)^2 \\ m'' = m' & \text{Q} \quad \nu = \nu_e + \nu_v + (B_n' - B_n'')m + (B_n' - B_n'')m^2 \\ m'' = m' - 1 & \text{R} \quad \nu = \nu_e + \nu_v + (B_n' + B_n'')m + (B_n' - B_n'')m^2 \end{cases}$$

Le deuxième terme (quadratique) est ici assez grand pour donner ieu à des *paraboles de Fortrat* dont le sommet est accessible expérimentalement. Conformément à ce qui a été dit plus haut, il y a *estompage vers le violet* si

$$(4) \qquad B' > B'', \quad \text{c'est-à-dire} \quad J' < J''$$

et *estompage vers le rouge* si

$$(5) \qquad B' < B'', \quad \text{c'est-à-dire} \quad J' > J''.$$

Notons en passant que le phénomène du retour d'une bande de rotation sur elle-même après passage par l'arête ou tête de la bande, a aussi été observé sur les *suites des bandes* elles-mêmes considérées comme formant une famille de paraboles du type $(a' n' - b' n'^2) - (a'' n'' - b'' n''^2)$. Une suite de ce genre fera retour sur elle-même après passage au *sommet* ou au *maximum* déterminé par la condition

$$(6) \qquad a' - 2b'n' = a'' - 2b''n''.$$

C'est ainsi qu'on explique aujourd'hui le phénomène très anciennement connu du retour sur elles-mêmes de certaines suites de bandes du cyanogène ou de l'azote (*queues* de bandes) à partir d'un rang déterminé (JENKINS, HERZBERG). Le rang observé est bien celui qui correspond à la condition (6), lorsqu'on tient compte des valeurs expérimentales de a', b', a'', b''.

3. *Relations de combinaison.* — On ne connaît pas en général *a priori* la loi fonctionnelle qui donne B'_n ou B''_n en fonction de n. Il est préférable de ne pas faire intervenir dès le début de l'analyse d'une bande les moments d'inertie compris dans B'_n et B''_n, mais de laisser indéterminées les fonctions $F'(m)$ et $F''(m)$ qui caractérisent l'état initial et l'état final de rotation. On peut alors écrire les relations (3) sous une forme moins explicite, mais plus rigoureuse, qui repose seulement sur l'hypothèse de BOHR et sur le principe de sélection des m :

$$(7) \qquad \begin{cases} P(m) = \nu_e + \nu_v + F'(m) - F''(m+1) \\ Q(m) = \nu_e + \nu_v + F'(m) - F''(m) \\ R(m) = \nu_e + \nu_v + F'(m) - F''(m-1). \end{cases}$$

Les équations précédentes permettent d'obtenir immédiatement les *relations de combinaison* qui doivent être vérifiées *en toute rigueur* si l'analyse des bandes a été faite correctement :

$$(8) \quad \begin{cases} Q(m) - P(m) = R(m+1) - Q(m+1) = F''(m+1) - F''(m) \\ Q(m+1) - P(m) = R(m+1) - Q(m) = F'(m+1) - F'(m) \end{cases}$$

Ces relations font connaître séparément la fonction F' relative à l'état initial et la fonction F'' relative à l'état final. On a d'ailleurs approximativement

$$(9) \qquad \begin{cases} F''(m+1) - F''(m) \backsim 2B''(m+1) \\ F'(m+1) - F'(m) \backsim 2B'(m+1) \end{cases}$$

d'où une première valeur des moments d'inertie.

Dans le cas fréquent où la branche Q manque, les relations de combinaison s'obtiennent en comparant les différences secondes des fréquences au lieu des différences premières. On a

$$(10) \quad \begin{cases} R(m) - P(m) = F''(m+1) - F''(m-1) \backsim 4B''\left(m+\frac{1}{2}\right) \\ R(m+1) - P(m-1) = F'(m+1) - F'(m-1) \backsim 4B'\left(m+\frac{1}{2}\right) \end{cases}$$

Les différences premières ou secondes impliquées dans les relations (8) ou (10) doivent être rigoureusement les mêmes pour toutes les bandes d'une même suite horizontale F′ ou verticale F″. Ce critérium est peut-être le plus important de ceux qui servent à contrôler l'interprétation d'un spectre de bandes.

L'examen attentif d'une bande électronique révèle souvent des irrégularités ou *perturbations* dans l'allure des fonctions $F'(m)$ et $F''(m)$. Ces perturbations se marquent sur la bande elle-même par une irrégularité brusque dans l'écartement des raies, ou dans leur intensité, certaines raies disparaissant, d'autres apparaissant tout à coup. Les perturbations affectent en général la succession des termes de rotation m, mais elles peuvent aussi se faire sentir sur la succession des termes de vibration n (cas de CS par exemple). De toutes façons, lorsqu'une perturbation quelconque affecte un terme $F'(m)$ ou $F''(m)$,' elle doit se retrouver au même rang sur les 3 branches P, Q, R, puisque ces branches sont construites à l'aide des mêmes fonctions. A cet égard, l'observation des perturbations est extrêmement utile pour la numération des bandes. Elle permet souvent de fixer avec certitude l'origine de la numération absolue, c'est-à-dire de reconnaître la *raie-origine* ou la *lacune*, parfois difficile à découvrir sur les bandes compliquées.

La cause physique qui produit les perturbations semble être un phénomène de résonance. Déjà dans les séries atomiques (termes *f* de Al par exemple) on rencontre des perturbations brusques qui ont été attribuées par SCHRÖDINGER à des résonances entre l'électron optique et le corps de l'atome. La théorie des perturbations dans les spectres de bandes, telle qu'elle a été donnée par KRONIG, fait aussi appel à des effets de résonance entre niveaux dégénérés. Les bandes de CdH (SWENSSON), de CN (Jenkins), de He_2 (DIEKE), paraissent justifier cette manière de voir.

Nous avons dit précédemment que la plupart des bandes ne sont pas simples, mais présentent une structure tenant soit au dédoublement(i),

soit au dédoublement (*s*). Dans des cas de ce genre, l'analyse empirique d'une bande ne peut naturellement se faire à l'aide des formules simples (8). On devra introduire *deux* fonctions $F'_1(m)$, $F'_2(m)$ relatives à l'état initial, et *deux* fonctions $F''_1(m)$, $F''_2(m)$ relatives à l'état final. Les formules de la bande deviennent

$$(11)\left\{\begin{array}{ll} P_1(m)=\nu_e+\nu_v+F_1'(m)-F_1''(m+1) & P_2(m)=\nu_e+\nu_v+F_2'(m)-F_2''(m+1) \\ Q_1(m)=\nu_e+\nu_v+F_1'(m)-F_2''(m) & Q_2(m)=\nu_e+\nu_v+F_2'(m)-F_1''(m) \\ R_1(m)=\nu_e+\nu_v+F_1'(m)-F_1''(m-1) & R_2(m)=\nu_e+\nu_v+F_2'(m)-F_2''(m-1) \end{array}\right.$$

Ces formules qui doivent être regardées comme empiriques, présentent une particularité nouvelle en ce qui concerne les branches Q. Ces branches sont *croisées*, ce qui veut dire que les deux branches Q_1 et Q_2 sont associées de telle sorte que chacune d'elles implique les deux fonctions F_1 et F_2.

A part ce détail, on peut écrire dans le cas des branches doubles des relations de tous points semblables aux relations (8) et (10) valables pour les branches simples. On a

$$(12)\left\{\begin{array}{l} Q_1(m+1)-P_2(m)=R_1(m+1)-Q_2(m)=F_1'(m+1)-F_2'(m) \\ Q_2(m+1)-P_1(m)=R_2(m+1)-Q_2(m)=F_2'(m+1)-F_1'(m) \\ Q_1(m)-P_1(m)=R_2(m+1)-Q_2(m+1)=F_1''(m+1)-F_2''(m) \\ Q_2(m)-P_2(m)=R_1(m+1)-Q_1(m+1)=F_2''(m+1)-F_1''(m) \end{array}\right.$$

et ces formules permettent de séparer les fonctions initiales F' des fonctions finales F''. Pour séparer les fonctions F_1 des fonctions F_2, il faudrait encore utiliser les relations analogues à (10) qui portent sur les différences secondes.

4. *Termes électroniques*. — Jusqu'ici nous n'avons donné aucune précision sur la nature du terme électronique ν_e. De fait ce terme est celui qu'il est le plus difficile de déterminer dans un spectre de bandes. Dans le cas général, sa connaissance ne peut résulter que de l'analyse complète de toutes les bandes du spectre : on l'obtient alors par extrapolation en faisant $n = 0$, $m = 0$ dans la formule de ces bandes. L'expérience montre, comme nous l'avons dit, que toutes les bandes d'un même système correspondent à la même valeur de ν_e ; lorsqu'il existe deux ou plusieurs systèmes de bandes, c'est un indice que la molécule peut être le siège de deux ou plusieurs sauts électroniques distincts. Ce cas est assez rare dans la plupart des spectres de bandes, et on s'en rend compte en observant qu'une seule et même transition

électronique implique l'émission d'une double infinité de raies (n, m) et par suite d'une grande quantité d'énergie. Il est improbable que l'énergie d'excitation transmise aux molécules d'un gaz soit suffisante pour exciter à la fois divers systèmes de bandes électroniques. Ce cas se produira de préférence dans les spectres à bandes courtes et faibles (hydrogène, hélium), où en effet un certain nombre de sauts électroniques distincts ont été reconnus.

L'influence du terme ν_e se traduit principalement sur la *multiplicité* qu'il faut attribuer à un spectre de bandes. Dans les spectres atomiques, les transitions électroniques peuvent se rattacher soit à un système de raies simples ou simplets, soit à des systèmes de doublets, de triplets, de quadruplets, etc. Dans les spectres de bandes, le terme ν_e introduit une multiplicité du même genre. Il est rare que cette multiplicité dépasse le degré 3, elle se manifeste le plus souvent par ce que nous avons appelé plus haut le *dédoublement* (*ou le détriplement* (s)). Mais l'analyse aujourd'hui assez avancée d'un très grand nombre de spectres de bandes a mis hors de doute le fait expérimental suivant : indépendamment d'un dédoublement fin ou *dédoublement* (i) commun à toutes les bandes, il existe des spectres dans lesquels *toutes* les bandes sont simples, doubles, triples, etc. La multiplicité d'un spectre moléculaire comme celle d'un spectre atomique est donc un caractère attaché à la molécule (ou à l'atome) et indépendant de la bande (ou de la série) envisagée. Il est naturel d'attribuer cette multiplicité, qui a même ordre de grandeur dans les deux cas, à la même cause. Nous conviendrons de rapporter dans le cas des molécules comme dans celui des atomes la multiplicité au spin s de l'électron optique (ou au spin résultant S de la couche optique). Selon que s est un multiple impair ou pair du quantum $\frac{1}{2}$, la multiplicité spectrale $r = 2s + 1$ est paire ou impaire.

La similitude entre les atomes et les molécules peut s'étendre plus loin. On a reconnu dans les spectres moléculaires comme dans les spectres atomiques une *loi d'alternance des multiplicités*. L'explication en est la même dans les deux cas : le spin résultant de la couche optique augmente en général d'une unité lorsqu'on enrichit cette couche d'un nouvel électron. La multiplicité change donc de parité lorsqu'on associe à un atome A, un atome d'hydrogène H pour former l'hydrure AH ; au contraire l'oxyde AO aura même parité dans sa

multiplicité que l'atome initial. La molécule symétrique A^2 est toujours de multiplicité impaire. Le tableau ci-joint montre que l'expérience vérifie entièrement ces prévisions

Molécule	Gl_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2
Multiplicité	—	—	3	3	3	1
Molécule	GlH	BH	CH	NH	OH	FH
Multiplicité	2	—	2	3	2	1
Molécule	GlO	BO	CO	NO	O^2	
Multiplicité	1	2	1	2	3	

Comme ils suivent la loi d'alternance, les spectres de bandes obéissent aussi à la *loi du déplacement*. Lorsqu'on passe du spectre d'une molécule neutre au spectre d'étincelle du premier ordre, la multiplicité change de parité :

N_2 est de multiplicité 3,	N_2^+ de multiplicité 2,	semblable à	CN
O_2 » 3,	O_2^+ » 2,	»	NO
CO_2 » 1,	C^+O » 2,	»	BO

Ces vérifications, moins développées dans le cas des spectres de bandes que dans celui des spectres de raies, suffisent à montrer que les transitions électroniques sont soumises dans les deux cas aux mêmes conditions de quanta.

Chapitre VI. — Théorie de Hund

1. *Généralités.* — La théorie quantique des spectres de bandes est beaucoup moins avancée que celle des spectres de raies. On ne saurait s'en surprendre si l'on songe que cette dernière même a longtemps dû se limiter au cas très simple où n'entre en jeu qu'un seul électron de valence. Lorsque plusieurs électrons sont en action simultanément la théorie de Russel-Saunders est arrivée à se ramener au cas précédent grâce à un artifice. Elle introduit suivant des règles bien déterminées des *nombres quantiques résultants* (L, S, J), qui jouent le même rôle que les nombres (l, s, j) relatifs à un électron unique. Mais il ne faut pas se dissimuler ce que cette convention a de purement formel et d'assez arbitraire : sitôt qu'il y a plusieurs électrons en présence, et que ces élec-

trons réagissent les uns sur les autres, il devient logiquement impossible de les individualiser en attachant à chacun d'eux des nombres quantiques déterminés (l_k, s_k, j_k), pouvant se composer suivant des lois de sommation vectorielle pour donner les quanta L, S, J. Un tel processus n'est concevable qu'à la limite, si l'on supprime fictivement tous les couplages électroniques, et le fait qu'il conduit pratiquement à de bons résultats de première approximation prouve seulement que ces couplages sont relativement faibles. L'ordre vrai dans lequel se font les couplages entre les vecteurs l_k, s_k, j_k, n'est d'ailleurs pas toujours le même. Au couplage normal, appelé encore couplage RUSSEL-SAUNDERS ou couplage (ls), qui est réalisé dans beaucoup de spectres simples, se substitue dans certains spectres compliqués un couplage différent, dit couplage GOUDSMIT-UHLENBECK ou couplage (jj). Ces deux modes de couplage ne constituent d'ailleurs que les deux types extrêmes entre lesquels on connaît tous les types de transition.

Si l'on atteint déjà ce degré de complication lorsqu'il s'agit d'établir un modèle quantique de l'atome, il est naturel que la complication redouble quand on cherche à édifier un modèle de la molécule. Aux quanta l_k, s_k, j_k, attachés aux électrons atomiques (de chaque atome) viennent s'ajouter au moins deux entiers nouveaux, le *quantum vibratoire n* et le *quantum de rotation m*. Nous verrons bientôt que dans les molécules diatomiques la présence de l'axe de symétrie joignant les atomes a amené à introduire un *nouveau nombre quantique i*. Enfin, si un champ magnétique est appliqué à la molécule, chaque niveau j initialement dégénéré se quantifie suivant $2j + 1$ orientations dans l'espace, dont chacune possède un *quantum q* (1). Il est aisé de comprendre que l'on doit renoncer à se faire une image intuitive de rapports aussi compliqués, d'autant que l'étude des molécules polyatomiques réserve encore des difficultés nouvelles. Limitons-nous provisoirement au cas des molécules diatomiques. L'expérience de la Spectroscopie de raies oblige à penser que le modèle d'une molécule à spectre de bandes ne sera accessible à la théorie qu'au prix d'une schématisation très avancée. Ici aussi, nous devons nous attendre à rencontrer des modes de couplage compliqués et variés, dont il ne sera possible de débrouiller le fil que si nous découvrons dans les spectres de bandes quelques

(1) Nous employons ici avec HUND la lettre q pour désigner le *quantum magnétique*, afin d'éviter toute confusion avec le *quantum de rotation*.

types limites particulièrement simples entre lesquels les autres viendront se placer.

La théorie de HUND s'inspire étroitement des idées que nous venons d'exposer. Nous avons dit précédemment que les formules expérimentales montrent une subordination très nette des effets de rotation aux effets de vibration et de ceux-ci aux effets de saut électronique. Si nous voulons construire un modèle moléculaire à partir des modèles atomiques de BOHR, nous devons aussi distinguer, dans la perturbation mutuelle exercée par deux atomes qui se rapprochent pour former une molécule, ce qui est prépondérant et ce qui est subordonné. C'est le grand mérite de HUND d'avoir compris que le problème de la structure moléculaire, envisagé à partir de la structure atomique, est avant tout un problème de perturbation. Une molécule peut prendre naissance par l'approche graduelle de deux atomes primitivement très éloignés, elle peut aussi être regardée comme provenant d'une scission dans un noyau donné avec séparation ultérieure des deux fragments qui entraînent chacun une partie des électrons. Dans les deux cas, le principe des invariants adiabatiques permet de prévoir le nombre des états quantiques de la molécule associés à des états atomiques donnés. La correspondance univoque entre les niveaux énergétiques de la molécule et ceux de l'état dissocié est plus difficile à établir. On n'arrive à la suivre correctement que dans les cas limites auxquels la théorie doit se restreindre pour le moment, et qui sont les seuls où une quantification rationnelle est possible.

2. *Cas* (*a*) *et cas* (*b*) *de Hund.* — Pour isoler ces cas, HUND s'est contenté de se poser un problème simplifié, dans lequel on fait entièrement abstraction du mouvement de vibration et du quantum n qui le caractérise. On se limite à l'étude d'une bande de rotation unique, correspondant à une valeur fixe de n (par exemple $n = 0$) dans un système de bandes électroniques. C'est donc l'interaction entre le mouvement électronique et le mouvement de rotation qu'a étudiée HUND, en laissant de côté l'interaction entre le même mouvement électronique et le mouvement de vibration, qui est d'un ordre de grandeur plus petit (1). Comment se classent au point de vue du couplage entre mouvement électronique et mouvement de rotation les formules empiriques des

(1) L'interaction entre la vibration et la rotation a déjà été prise en considération dans la formule (5) p. 328.

bandes électroniques et les modèles moléculaires qui leur correspondent ?

Afin de poser le problème sous une forme intuitive, envisageons seulement le cas d'un électron unique, dont les nombres quantiques, sont l, s, j, et demandons-nous comment ces nombres sont influencés lorsqu'on approche l'atome dont l'électron fait partie d'un autre atome avec lequel il entre en liaison moléculaire. Tant que l'atome est libre, nous savons par la Spectroscopie de raies que les vecteurs l et s se quantifient suivant le moment électronique total j autour duquel l et s exécutent une précession d'ensemble (couplage normal). Lorsque les deux atomes se rapprochent de façon à former une molécule tournante, les vecteurs l et s vont subir des influences perturbatrices qu'il s'agit de chiffrer.

1° Entre les deux atomes qui se rapprochent, il se développe un *champ électrique intense* possédant comme axe de symétrie et comme direction générale la direction d'approche elle-même. Ce champ électrique est capable d'exercer sur l'électron optique un effet STARK d'une intensité exceptionnelle. D'après les mesures de LADENBURG sur l'effet STARK quadratique dans le cas du sodium, on peut estimer à 10^7 ou 10^8 volts l'intensité des champs électriques intramoléculaires, ce qui correspond à des variations de fréquence $\Delta\nu$ comprises entre 300 et 30 000 cm^{-1}.

2° Une autre cause de perturbation est créée par la *rotation*. Cette cause sera évidemment d'autant plus active que la rotation moléculaire de quantum m mettra en jeu une énergie plus grande par rapport à l'énergie du mouvement spontané de précession dont il a été question plus haut. Toute la question se ramène à savoir sur lequel des vecteurs l et s la rotation d'une part, l'effet STARK d'autre part, se feront sentir le plus fortement.

Pour des raisons d'analogie et de continuité sur lesquelles nous ne pouvons insister ici (et dont la rigueur serait contestable si elles ne se trouvaient confirmées par le succès), HUND est arrivé à poser comme règles de quantification intramoléculaire les deux axiomes suivants.

1° L'effet STARK dû au champ électrique interatomique exerce une perturbation considérable sur le vecteur l ; il n'affecte pas directement le spin s.

2° La rotation moléculaire exerce une perturbation considérable sur le spin s ; elle n'affecte pas directement le vecteur l. Le spin s est

orienté par la rotation comme dans les expériences d'aimantation par rotation d'EINSTEIN-DE HAAS.

En première approximation, la structure de notre molécule diatomique sera donc déterminée par celle des atomes qui la constituent ; en seconde approximation, il faudra faire intervenir : 1° le couplage du vecteur l avec la direction i (direction de la ligne des noyaux); 2° le couplage du vecteur s avec la direction de la rotation moléculaire (direction du moment m perpendiculaire à i). *Ces deux couplages ne se superposent pas comme deux mécanismes entièrement indépendants*, parce que dans l'atome isolé les deux vecteurs l et s sont couplés énergiquement entre eux et s'entraînent l'un l'autre dans leur précession commune autour de j. Tout dépend donc de la puissance relative des énergies de couplage dans la molécule envisagée. Si le couplage (li) est le plus intense et si en même temps le couplage (ls) subsiste à peu près intact, le vecteur l s'orientera suivant i conformément à la quantification dans l'espace, et le vecteur s s'orientera de même par entraînement. Si le couplage (ms) l'emporte, le spin s s'orientera avec quantification suivant l'axe m perpendiculaire à i, tandis que le vecteur l se disloquera du spin et se quantifiera suivant la direction de i. Nous aurons là les deux cas limites que HUND appelle *cas* (a) et *cas* (b), entre lesquels viendront s'intercaler les cas réels : l'expérience montre que la plupart des spectres de bandes réels sont très rapprochés soit du type (a) soit du type (b).

On peut comparer jusqu'à un certain point les deux cas (a) et (b) de HUND aux deux cas bien connus du phénomène de ZEEMAN atomique : phénomène de ZEEMAN dans les champs faibles et phénomène de PASCHEN-BACK. Dans les champs faibles, les vecteurs l et s restent couplés rigidement et leur résultante se quantifie suivant la direction de H, la précession de LARMOR prenant seulement une valeur anormale par suite d'un compromis entre la valeur normale demandée par l et la valeur double demandée par le spin s. Dans les champs forts, le spin s et le moment l sont totalement découplés et ils s'orientent indépendamment avec la vitesse qui leur convient autour de la direction de H.

Un autre rapprochement est celui auquel il a déjà été fait allusion plus haut entre les deux modes typiques de couplage atomique, le couplage normal (ls) et le couplage anormal (jj).

La distinction entre les deux cas (a) et (b) peut se préciser un peu de la manière suivante :

1. *Cas* (*a*). — L'effet STARK intramoléculaire est prédominant. Alors le vecteur l subit la quantification dans l'espace par rapport à la direction i de la droite qui joint les deux atomes (comme dans l'effet STARK ordinaire). En d'autres termes, le vecteur l prend une vitesse de précession autour de i, vitesse d'autant plus grande que le couplage (li) est plus grand, sa projection sur la direction i demeurant fixée par la condition des quanta : i_l = nombre entier (1). Nous avons $2i + 1$ valeurs admissibles pour i_l, à savoir $l, l - 1, l - 2, \ldots - (l - 1), - l$. A chacune des orientations admissibles de l, correspondent $2s + 1$ valeurs admissibles de s. Comme le montre en effet la figure ci-jointe, le couplage (ls) étant supposé assez fort pour que le vecteur s soit entraîné par l (avec précession rapide autour de l), il est clair que la précession de l autour de i entraîne *en moyenne* une précession de s autour de la même direction, et par suite seront admissibles les valeurs

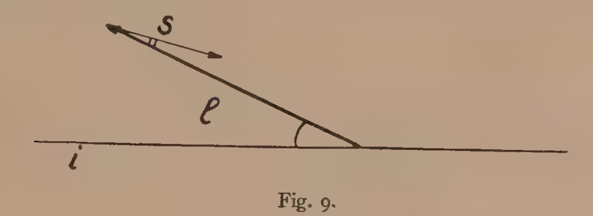


Fig. 9.

suivantes de i_s (2) : $s, s - 1, s - 2, \ldots - (s - 1), - s$. En tout on obtiendra $(2i + 1)$ $(2s + 1)$ niveaux distincts. *A chaque valeur* i_l correspond un multiplet de $2s + 1$ termes comme dans les spectres atomiques. L'écartement de ces multiplets sera d'ailleurs du même ordre que dans les spectres de raies, puisqu'il dépend ici encore de l'intensité du couplage (ls). Nous arrivons donc à prévoir pour chaque valeur i_l un *multiplet à structure grosse*, en regardant comme relativement grosse la structure des multiplets atomiques.

2. *Cas* (*b*). — Les phénomènes seront très différents si $l = 0$ (cas des électrons S). Dans ce cas, l'effet STARK n'entre plus en jeu, et le spin électronique, libéré de tout couplage avec l, se quantifie immédiatement suivant l'axe de rotation m. Le nombre des orientations admissibles est encore $2s + 1$. Mais le multiplet obtenu sera un *multiplet*

(1) Nous nous conformons aux notations de MECKE et de HUND en appelant i_l la projection de l sur i, qu'on serait tenté de désigner par l_i.

(2) On appelle i_s la projection de s sur i.

fin, parce que l'énergie du couplage (ms) du spin par rapport à l'axe de rotation est beaucoup plus faible en général que l'énergie du couplage (ls). Si l'on n'a pas $l = 0$ (électrons P, D, etc.), on sera pratiquement encore dans le cas (b) à partir du moment où le quantum de rotation m est assez grand pour que le couplage du spin avec m l'emporte sur son couplage avec i. La seule différence est que l continuera à s'orienter de son côté suivant i par suite de l'effet Stark. Le lien entre l et s se trouve nécessairement compromis par suite de ces influences adverses, et la quantification électronique subit une distorsion qui permet à la molécule de passer progressivemnt du cas (a) au cas (b).

La distinction entre le type (a) et le type (b) a été étendue par Hund du cas d'un électron unique (nombres quantiques l, s, j) au cas d'une molécule à plusieurs électrons (nombres quantiques L, S, J).

Le cas (a) correspond à la succession suivante des couplages. Prenons une molécule composée d'atomes qui ne soient ni trop légers ni trop lourds (pas trop légers pour que l'attraction nucléaire prédomine sur les perturbations provenant des autres électrons ; pas trop lourds pour qu'on puisse négliger d'abord l'accouplement magnétique du spin électronique avec le noyau). Alors le quantum qui intervient en première ligne est le quantum azimutal de l'électron sans spin, l; s'il s'agit d'un électron unique, L, s'il s'agit d'un ensemble d'électrons. Dans l'approximation suivante (d'ordre 1) le vecteur L est fortement couplé par effet Stark avec l'axe nucléaire i : sa composante suivant cet axe est désignée par la lettre grecque Λ. Dans l'approximation suivante (d'ordre 2) intervient le couplage (ΛS), S désignant le spin résultant. Ce couplage manque si $\Lambda = 0$ (termes homologues des termes S des spectres atomiques, mais qu'il convient de désigner par la lettre grecque Σ) ; il manque aussi si S = 0, c'est-à-dire si l'on a affaire à des termes de simplets. Quand il existe, il entraîne l'existence d'un nombre quantique I attaché à la ligne des noyaux et définissant le moment électronique total autour de cette direction : $I = \Lambda + L$. En troisième approximation, intervient la rotation qui a pour effet d'ajouter au moment électronique I, le moment de rotation moléculaire m et qui permet de définir le moment total J de la molécule $J = I + 1, I + 2,...$

Le cas (b) diffère du précédent en ce que l'effet de la rotation se fait sentir *avant* et non pas *après* l'effet du spin. Alors Λ se compose vectoriellement avec le quantum de rotation m pour donner lieu à la

succession des nombres quantiques K ($\Lambda + 1$, $\Lambda + 2$, $\Lambda + 3$...) dont chacun se compose ensuite avec S pour aboutir au moment total $J = |K - S|, |K - S| + 1, ..., |K + S|$.

Que l'on soit dans le cas (*a*) ou dans le cas (*b*), HUND et MULLIKEN proposent de désigner systématiquement par des lettres grecques les nombres quantiques moléculaires (attachés à la fois à l'électron de valence et à l'axe des noyaux), en continuant de réserver à l'électron atomique lui-même les lettres latines *s*, *p*, *d*,... S, P, D,... On désignera ainsi par σ, π, δ,... Σ, Π, Δ... les termes moléculaires pour lesquels l'électron optique (ou l'électron résultant de RUSSEL-SAUNDERS) a une valeur de Λ (projection de L sur *i*) égale à 0, 1, 2,... Ce qui intervient essentiellement dans la classification des termes moléculaires, ce n'est donc pas la valeur absolue du quantum azimutal lui-même mais celles de *sa projection sur la ligne des noyaux*. La raison en est que, du fait de leur précession, les composantes transverses ont un effet moyen nul.

La très grande complication qui résulte de cette notation, et qui paraît inhérente à la nature des choses, a du moins l'avantage de permettre une désignation univoque d'un état moléculaire donné, lorsque l'on connaît l'état de tous les électrons intéressés. Par exemple, le symbole

$$(1s\sigma)^2(2s\sigma)^2(2p\sigma)^2(2p\pi)^4(3s\sigma)^2(3p\sigma)^2(3p\pi)^3, \; ^2\Pi$$

désigne un état dans lequel 2 électrons 1*s*, 2 électrons 2*s*, 2 électrons 2*p* et 2 électrons 3*p* ont des projections $i = 0$ (termes σ), tandis que 4 électrons 2*p* et 3 électrons 3*p* ont des projections égales à 1 (termes π), le terme résultant étant un terme Π de doublets ($\Lambda = 1$).

3. *Conséquences de la théorie de Hund.* — La théorie de HUND va nous faciliter beaucoup la recherche de la forme à donner aux fonctions F' (m'), F'' (m'') (v. p. 336) pour représenter en bonne approximation la fréquence de rotation ν_R d'une molécule diatomique.

Il ne faut pas oublier que l'expression utilisée jusqu'ici

$$\nu_R = Bm(m + 1) \quad (1)$$

n'est démontrée que dans le cas du rotateur rigide, et nous savons déjà que telle n'est pas la molécule diatomique réelle. Déjà sous l'influence de la vibration, nous avons été obligés de corriger la formule (1) en posant

$$B = B_0(1 - an) \quad (2)$$

L'influence des couplages électroniques entraîne de nouvelles modifications dans la formule (1). Celle-ci perd en somme toute base théorique à partir du moment où l'énergie de rotation des deux noyaux autour de leur centre de gravité commun ne représente plus la totalité de l'énergie cinétique de rotation, c'est-à-dire quand la molécule n'est plus une « haltère » rigide. C'est seulement dans ce dernier cas que le moment de rotation m est quantifié pour lui-même, et qu'il est possible par suite de numéroter les termes succesifs d'une bande d'après ce même nombre entier m. Sitôt qu'à la rotation des noyaux s'ajoute un moment de quantité de mouvement électronique l, ou un spin électronique s, seul le moment de rotation total j a droit d'être quantifié. On peut encore convenir de mesurer l'énergie de rotation des noyaux par une formule du type (1), mais dans cette formule le nombre m n'est pas nécessairement entier. Nous conviendrons de désigner par m^* ce moment de rotation non quantifié. Les seuls moments qui soient essentiellement quantifiés par nature sont : 1° La composante Λ du moment électronique suivant la ligne des noyaux. Lorsqu'il n'y a qu'un seul électron optique, au lieu de Λ nous écrirons plus souvent i, en nous rappelant qu'on a

$$i = i_l + i_s. \tag{3}$$

2° Le moment total j de la molécule, somme du moment électronique et du moment de rotation m des noyaux. Voyons maintenant comment s'exprime en fonction de i et de j la fonction $F(m^*) = Bm^*(m^* + 1)$ qui mesure le terme de rotation. Examinons successivement le cas (b) et le cas (a).

Cas (b). — La cas pur est celui où l'on a $i_l = 0$ (terme S). Si $i_l \neq 0$, le cas limite où m^* est très grand se rapproche à certains égards du cas pur. La figure 10 montre que dans le cas pur le moment total j (quantifié) est la somme du moment i_s (quantifié) et du moment de rotation m^* (non quantifié). La figure 10 a été dessinée dans le cas des doublets $\left(s = \frac{1}{2}\right)$ où les deux seules orientations possibles de s sont l'orientation parallèle et l'orientation antiparallèle à m $\left(i_s = \pm \frac{1}{2}\right)$. Alors les 3 vecteurs j, m^*, et i_s sont portés par la même droite (axe de rotation de la molécule) et leur composition vectorielle se réduit à une composition algébrique. S'il s'agit de triplets, de quadruplets, etc., le vecteur s peut prendre des positions obliques par rapport à l'axe Om (fig. 11),

mais à cause de la précession rapide qu'il exécute autour de Om on admet encore que sa composante i_s intervient seule en moyenne, et que j, m, et i_s sont encore portés sur la droite Om. On a donc toujours les $2s + 1$ valeurs suivantes pour j

$$(4)\qquad j = m^* + s, \qquad m^* + s - 1, \qquad m^* + s - 2, \cdots m^* - s.$$

Admettons par analogie avec le cas des atomes que j est semi-entier quand la multiplicité est paire, et entier quand la multiplicité est impaire. Alors les formules (4) nous apprennent que *m^* est lui aussi entier.* Cette propriété n'appartient pas à m^* par nature, on peut dire qu'elle est vérifiée ici « par accident ». Mais il suffit qu'elle soit exacte

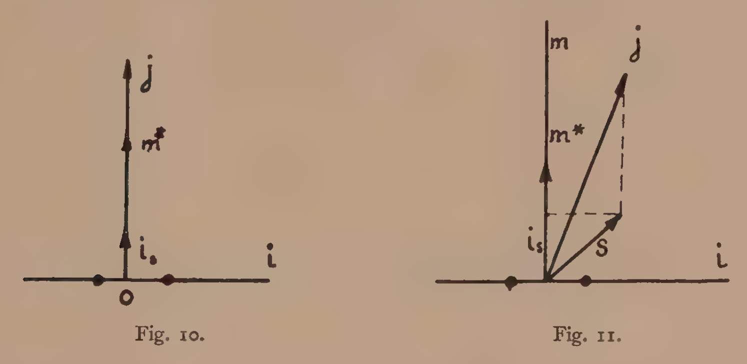


Fig. 10. Fig. 11.

pour que l'entier m^* puisse jouer le même rôle que le quantum m attaché au rotateur rigide : il pourra encore servir d'indice de numération dans les bandes de rotation du type (b), dont les fréquences continueront à être représentées par la même formule que précédemment

$$(5)\qquad \nu_R = Bm(m + 1) \qquad m = 0, 1, 2, \cdots$$

Ajoutons que l'écartement total du multiplet (4) est relativement petit. Nous avons affaire à un *multiplet fin* créé par la rotation elle-même. Si nous étions parti du cas plus compliqué où $i_l \neq 0$, il serait facile de montrer avec Hund qu'aux faibles rotations nous aurions un *multiplet gros*, semblable aux multiplets atomiques, mais que la largeur de ce multiplet tend vers 0 quand l'énergie de rotation augmente indéfiniment. Cette largeur est en effet égale à

$$(6)\qquad 2\frac{i_l}{I}\cdot\frac{i_l}{\sqrt{i_l^2 + m^2}}$$

et le second facteur tend vers 0 quand m est très grand.

Cas (a). — Le cas (a) correspond à la figure 12. On suppose par exemple $i_l = 1$, $i_s = \frac{1}{2}$. Alors $i = i_l + i_s$, c'est-à-dire $I_1 = \frac{1}{2}$, $I_2 = 3/2$, et nous avons un doublet à structure grosse comme pour les spectres atomiques. L'écartement total est ici en effet égal à deux fois la valeur maximum de

$$(7) \qquad \cos(li) \cos(is) = \frac{i_l}{l} \cdot \frac{i_s}{s}$$

ou $\frac{2i_l}{l}$. Il est indépendant de la rotation. On a d'après la figure

$$(8) \qquad j = \sqrt{m^{*2} + i^2}$$

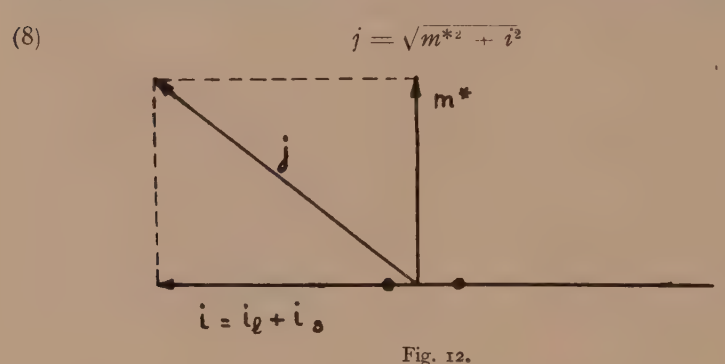


Fig. 12.

et puisque j et i sont quantifiés, m^* ne peut plus être un nombre entier. Eliminons-le de la formule

$$\nu_R = Bm^*(m^* + 1)$$

Nous pourrons écrire

$$(9) \qquad \nu_R = B(j^2 - i^2)$$

ou dans la Mécanique nouvelle

$$(10) \qquad \nu_R = B[j(j + 1) - i^2].$$

Puisque le nombre m^* n'est plus entier, ce n'est plus lui qui peut servir d'indice de numération dans les bandes de rotation du type (a) : il doit être remplacé par l'entier j (qu'on peut conventionnellement dénoter de nouveau par la lettre m). Il s'ensuit une différence très importante dans le mode de numération des raies pour les bandes du type (a) par rapport à celles du type (b). Le j des doublets, quadruplets, etc., étant semi-entier, la numération dans les multiplicités paires se fait

par semi-entiers ; elle continue à se faire par entiers dans les multiplicités impaires (simplets, triplets, etc.) Il résulte de là en particulier que la relation de combinaison des différences secondes s'écrit

$$(11) \qquad \Delta^2F(m) = F(m+1) - F(m-1) = 4F(m)$$

pour les multiplicités paires, au lieu de $4\,B\left(m + \frac{1}{2}\right)$ pour les multiplicités impaires et comme l'exigeait la théorie du rotateur rigide. La présence d'un *entier* m au second membre de la relation de combinaison (11) est donc un indice sûr d'une structure en *doublets.*

La formule (9) montre de plus que le nombre « courant » j (ou m) ne peut plus prendre toutes les valeurs à partir de zéro. S'il s'agit du terme de rotation de l'état initial d'une bande P, sa valeur minimum est $j = i'$; s'il s'agit du terme de rotation de l'état initial d'une bande R, sa valeur minimum est $j = i'' + 1$. Il suit de là que la lacune séparant les deux branches P et R, au lieu de comprendre une raie seulement, *en comprendra* $i' + i'' + 1$. C'est là un critérium très important qui permet de déterminer souvent les nombres i' et i'' et par suite le caractère électronique du terme envisagé (S, P, D, etc.).

4. *Cas intermédiaires.* — Des efforts très nombreux ont été faits pour trouver des formules analogues à (5) ou (9) et capables de représenter exactement les bandes qui ne sont pas rigoureusement de l'un des types limites de Hund, type (*a*) et type (*b*). Avant même la théorie de Hund, Kramers et Pauli avaient proposé des formules du type $\nu = B(\sqrt{j^2 - i^2} \pm \rho)^2$, où ρ désigne la composante du moment électronique perpendiculaire à l'axe des noyaux. Cette formule n'a pas prévalu dans les théories actuelles. Hill et van Vleck ont proposé des formules relativement compliquées, fondées en partie sur la Mécanique ondulatoire, et qui peuvent rendre service dans certains cas. Mais nous n'insisterons pas sur ce point, les progrès de la théorie étant moins nécessaires pour le moment que ceux de la recherche expérimentale.

Chapitre VII, — Symétrie et antisymétrie dans les spectres de bandes

Si la théorie de Hund rend assez bien compte des divers types de couplage possibles à l'intérieur de la molécule et par suite des diverses

formes que peut prendre le « terme » spectral de cette molécule, il y a un certain nombre de faits expérimentaux que cette théorie laisse entièrement de côté et qui semblent relever exclusivement des notions de la Mécanique ondulatoire. Citons parmi ces faits les suivants :

1° *Absence des branches* Q dans certains spectres ;

2° *Combinaisons dites croisées* entre ces mêmes branches Q ;

3° Exceptions aux règles de combinaison se traduisant par des *défauts de combinaison* ;

4° *Variations alternantes d'intensité* le long d'une même branche P, Q ou R.

HULTHEN, qui a le premier appelé l'attention sur des faits de ce genre, a remarqué que dans certains spectres, par exemple dans les spectres des hydrures des métaux nobles (Ag, Cu) les termes succesifs de rotation m dans l'état initial (ou dans l'état final) ne se combinent qu'avec les termes de l'état final (ou de l'état initial) dont le quantum diffère de m de ± 1. Comme on sait que pour CuH, par exemple, l'état initial et l'état final sont tous deux simples (^1S — ^1S), on peut représenter les transitions possibles dans le spectre de CuH par le schéma.

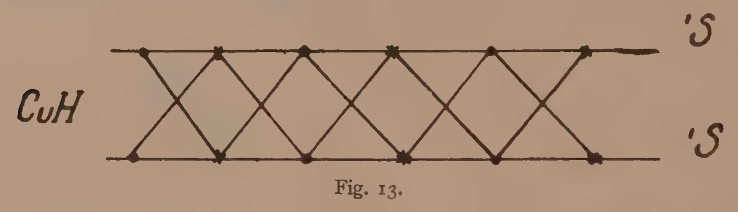


Fig. 13.

Les termes successifs d'un même niveau sont marqués alternativement par des petits cercles et par des croix (o et $\times$). Il n'y a de combinaison qu'entre termes o et termes $\times$, et les deux ensembles de transitions ainsi obtenues sont entièrement indépendants. Les branches Q ($\Delta m = 0$) sont rigoureusement absentes.



Fig. 14.

Le spectre du cyanogène CN ne diffère du précédent qu'en ce qu'il

possède une structure fine (dédoublement (*s*)), car sa notation est ^2S — ^2S. Le schéma qui lui correspond est celui de la figure 14.

Il y a encore absence de branches Q, et les termes (dédoublés) forment encore deux séries sans combinaison entre elles.

Le schéma sera différent pour un spectre tel que NO, qui est du type ^2P — ^2P. Ici chacun des niveaux ^2P possède encore des niveaux de rotation doubles (par suite du dédoublement (*i*)), mais les deux constituants de chaque doublet sont de polarité contraire : si l'un est marqué o, l'autre sera marqué ×, comme le montre le schéma suivant :

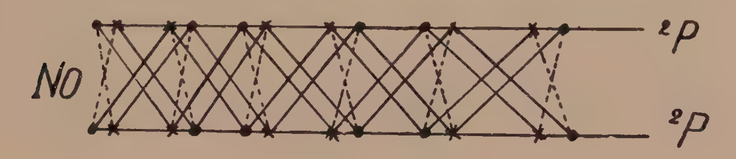


Fig. 15.

Les combinaisons ne se font ici encore qu'entre termes de polarités contraires et ceci entraîne encore la subdivision des transitions en deux systèmes finement dédoublés. Mais à présent nous avons la possibilité de transitions d'intercombinaison (branches Q) entre termes de polarités opposées. Les branches Q sont ***nécessairement croisées***, c'est-à-dire qu'elles feront intervenir les deux fonctions F_1 et F_2 (V. p. 338).

Passons au cas du spectre CO (bandes d'Angström) qui est du type ^1P — ^1S. Ici le niveau ^1S ne comprend que des termes simples, le niveau ^1P est double (par suite du dédoublement (*i*)). Le schéma est le suivant :

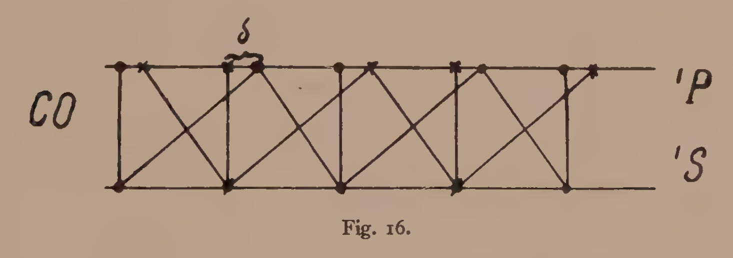


Fig. 16.

Les deux systèmes indépendants, ne se combinant pas entre eux, sont cette fois-ci composés de termes marqués tous *du même signe* o ou ×.

Les branches Q sont simples, mais leurs termes appartiennent alternativement aux systèmes o et ×. D'où le « défaut de combinaison » signalé plus haut, puisqu'il n'est plus possible d'obtenir des relations de combinaisons exactes à l'intérieur d'un seul des deux systèmes : les relations seront approchées à l'erreur δ près (v. fig. 16).

On pourrait tracer des schémas semblables pour des cas plus compliqués. Celui que nous donnons ci-contre est relatif à

$$OH({}^2S_{1/2} - {}^2P_{1/2, 3/2}).$$

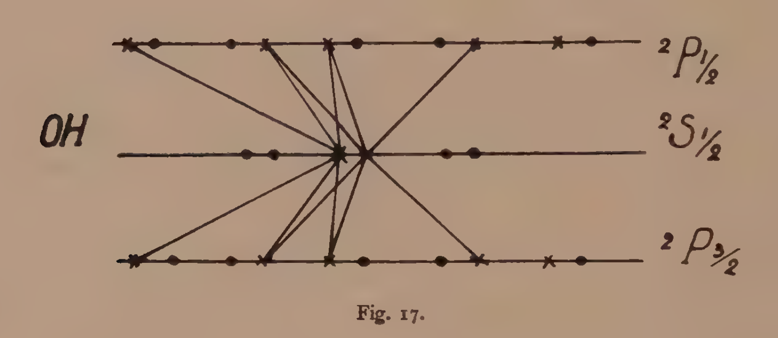


Fig. 17.

Un seul des systèmes de transitions (×) a été marqué sur la figure.

D'une façon générale, les remarques de Hulthén ont été confirmées et systématisées par les nouvelles conceptions de la Mécanique ondulatoire. On sait que pour celle-ci les termes des spectres atomiques se classent suivant leurs propriétés de symétrie et que la faculté de combinaison de deux termes dépend essentiellement de l'identité de leur type de symétrie. Dans le cas simple où le terme ne dépend que de deux électrons, les fonctions propres de l'atome sont *symétriques* ou *antisymétriques* par rapport aux coordonnées de ces électrons, et il n'y a de combinaison possible qu'entre termes de même caractère (parhélium et orthohélium). Le caractère de symétrie se complique d'ailleurs lorsque les électrons ne sont plus considérés comme des charges ponctuelles, mais comme des moments magnétiques : le parhélium reste un spectre de simplets, mais l'orthohélium devient un spectre de triplets. On conçoit que dans la molécule les considérations de symétrie prennent une variété plus grande encore. Outre celles qui concernent

les électrons, il faudra faire intervenir aussi celles qui concernent les noyaux atomiques (symétrie ou antisymétrie des fonctions propres par rapport aux positions des noyaux atomiques, et éventuellement par rapport à leur moment de rotation). Nous avons déjà vu un exemple de l'importance de ces considérations de symétrie lorsqu'il s'est agi d'expliquer le dédoublement (i) : celui-ci n'est que le résultat de la dégénérescence des fonctions de SCHRÖDINGER attachées à l'axe de la molécule $\Psi = f \sin \Lambda\varphi$ ou $\Psi = f \cos \Lambda\varphi$, dégénérescence qui disparaît seulement si $\Lambda = 0$ (termes S ou Σ).

Les observations de HULTHÉN s'accordent avec les calculs de la Mécanique ondulatoire, qui prévoit dans une bande de rotation simple des termes alternativement symétriques et antisymétriques. Les lois de combinaison auxquelles obéissent ces termes sont un peu moins simples que dans le cas atomique, parce que les différents types de symétries électroniques et nucléaires entrent en ligne de compte à la fois. On peut néanmoins énoncer quelques règles générales (KRONIG). La plus importante peut se formuler ainsi : Pour les transitions où $\Delta\Lambda = 0$, seuls les termes symétriques et les termes antisymétriques se combinent entre eux ; pour les transitions $\Delta\Lambda = \pm 1$, les termes symétriques se combinent avec des termes symétriques, les antisymétriques avec des antisymétriques, mais il n'y a pas de combinaison entre termes symétriques et termes antisymétriques. On voit aisément que les divers schémas reproduits ci-dessus sont conformes à cette règle : les termes de polarité o et $\times$ ne sont autre chose que les termes symétriques et antisymétriques de KRONIG. et l'on voit que dans les cas $^1S - {}^1S$ ou $^2S - {}^2S$ ($\Delta\Lambda = 0$), les lois de combinaison sont différentes de ce qu'elles sont dans le cas $^1P - {}^1S$ ($\Delta\Lambda = -1$).

Les variations alternantes d'intensité le long d'une même bande (MECKE) s'expliquent à l'aide de considérations analogues. Supposons une molécule parfaitement symétrique telle que la molécule homopolaire He_2, O_2, H_2, N_2, Cl_2, etc. Tous les termes sont de deux en deux parfaitement symétriques par rapport aux noyaux : or de tels termes ne peuvent exister d'après le principe de PAULI généralisé et l'intensité qui leur correspond est nécessairement nulle. Une raie sur deux doit donc être absente dans les bandes des spectres O_2, He_2, etc., et c'est bien ce qu'on constate par l'expérience. Si les spectres H_2, N_2, etc., au lieu d'être réduits de même à la moitié de leurs raies, ne présentent qu'une variation alternante d'intensité, cela tient à une cause de dissy-

métrie dont nous n'avons pas tenu compte jusqu'ici : le moment de rotation ou spin des noyaux.

(Conférences faites à l'Institut Henri Poincaré entre le 18 Mars et le 11 Avril 1930).

Quelques problèmes de mécanique quantique

PAR

P. A. M. DIRAC

I. — La base de la mécanique statistique quantique

En mécanique classique, l'état d'un système dynamique, à tout instant, peut être décrit en se donnant les valeurs d'un ensemble de coordonnées et de leurs moments conjugués, soit, dans le cas de n degrés de liberté, par *2n nombres*. En mécanique quantique, au contraire, nous avons à décrire un état du système par une *fonction d'ondes* dépendant des coordonnées, c'est-à-dire de n variables. La description quantique est, par conséquent, bien plus compliquée que la description classique. Considérons, d'autre part un système sur lequel on ne possède pas assez de données pour être sûr qu'il soit dans un état défini. Un tel système doit être étudié statistiquement. Il faut pour cela introduire avec GIBBS l'idée d'un *ensemble* de systèmes. Un pareil ensemble n'est pas constitué par un grand nombre de systèmes réels capables de réagir les uns sur les autres, mais par un grand nombre de systèmes fictifs introduits pour décrire un système unique dont nous ne pouvons avoir qu'une connaissance statistique (1).

Les bases de l'étude quantique d'un pareil ensemble ont été établies par von NEUMANN (2) : il a obtenu, pour un tel ensemble en théorie quantique, une description *qui n'est pas plus compliquée que la description classique correspondante.*

(1) Les « statistiques » d'EINSTEIN-BOSE et de FERMI s'appliquent seulement à des groupes de systèmes pouvant agir les uns sur les autres et n'ont pas de signification pour un ensemble de GIBBS.

(2) J. von NEUMANN, *Gött. Nachr.*, 1927, p. 245. Cf. surtout Section III.

Ainsi la théorie quantique, qui apparaît si peu favorisée du point de vue de la simplicité, lorsqu'on l'applique à un système individuel, retrouve tous ses avantages lorsqu'elle est appliquée à un ensemble. C'est cette question que nous allons examiner de plus près : nous montrerons combien est profonde l'analogie entre le traitement quantique et le traitement classique d'un même ensemble.

1. *Théorie classique.* — Revenons tout d'abord brièvement sur les bases bien connues de la mécanique statistique classique. L'état d'un système à n degrés de liberté est déterminé par ses coordonnées et moments q_r, p_r ($r = 1,2,\cdots n$) et peut ainsi être représenté par un point dans l'espace des phases à $2n$ dimensions. Le mouvement de ce point obéira aux équations de Hamilton

$$(1) \qquad \dot{q}_r = \frac{\partial H}{\partial p_r} = [q_r, H] \qquad \dot{p}_r = -\frac{\partial H}{\partial q_r} = [p_r, H]$$

où les crochets [ ] sont les expressions bien connues de Poisson.

Un ensemble de systèmes sera représenté par un nuage de points dans cet espace. La structure de ce nuage sera décrite par la densité $\rho(p_r, q_r, t)$ donnant le nombre de points par unité de volume à $2n$ dimensions, au voisinage du point (p_r, q_r), à l'instant t. Cette fonction satisfait à l'équation de continuité hydrodynamique

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_r \left\{ \frac{\partial}{\partial q_r}(\rho \dot{q}_r) + \frac{\partial}{\partial p_r}(\rho \dot{p}_r) \right\} = 0.$$

En substituant les valeurs de q_r, p_r, tirées de (1) nous obtenons

$$(2) \qquad \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\sum_r \left\{ \frac{\partial}{\partial q_r}\left(\rho \frac{\partial H}{\partial q_r}\right) - \frac{\partial}{\partial p_r}\left(\rho \frac{\partial H}{\partial q_r}\right) \right\}$$

$$= -\sum_r \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial q_r}\frac{\partial H}{\partial p_r} - \frac{\partial \rho}{\partial p_r}\frac{\partial H}{\partial q_r} \right\} = -[\rho, H],$$

équation qui régit le mouvement de l'ensemble.

La variation de ρ en fonction des coordonnées et moments d'un système unique, pendant son mouvement, est donnée par l'équation

$$(3) \qquad \dot{\rho} = \sum_r \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_r}\dot{q}_r + \frac{\partial \rho}{\partial p_r}\dot{p}_r \right) = [\rho, H]$$

dont les équations (1) sont des cas particuliers.

Le taux de variation de ρ obtenu en suivant le mouvement du nuage

et désigné généralement par $\frac{D\rho}{Dt}$ est donné par la somme des deux expressions (2) et (3) ; il est donc nul. C'est le théorème de LIOUVILLE.

2. *Théorie quantique.* — Cherchons à décrire un ensemble en mécanique quantique. Nous ne pouvons plus représenter chacun des systèmes par un point de l'espace des phases, car il ne nous est pas permis d'attacher simultanément des valeurs numériques aux coordonnées et aux moments, opérateurs non commutables. Nous devons décrire chaque système par une fonction d'ondes. Nous pouvons supposer que toutes les fonctions d'ondes ψ sont développées en une série de fonctions orthogonales et normales ψ_m

(4) $$\psi = \Sigma c_m \psi_m.$$

Les coefficients c_m définiront complètement ψ. Chaque système est donc défini par une série de nombres c_m. Si nous supposons, pour plus de précision, que le nombre des ψ_m est fini, égal à N, les c_m pourront être regardés comme des coordonnées dans un espace à N dimensions, où chaque système sera représenté par un point. L'ensemble sera représenté par un nuage de points. En général, les c_m seront complexes. Dans ce cas, nous obtiendrons une représentation dans un espace réel à 2N dimensions en scindant chaque $c_m = a_m + ib_m$ en ses parties réelle et imaginaire.

Si l'on désigne par ρ la densité du nuage dans cet espace, il est aisé de démontrer que $\frac{D\rho}{Dt}$, le taux de variation de ρ en suivant le nuage dans son mouvement, est égal à zéro.

En effet, soient ξ les coordonnées (les a_m et b_m dans notre cas). On a

$$\frac{D\rho}{Dt} = \frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_r \frac{\partial\rho}{\partial\xi_r}\dot{\xi}_r,$$

avec l'équation de continuité $\frac{\partial\rho}{\partial t} + \sum_r \frac{\partial(\rho\dot{\xi}_r)}{\partial\xi_r} = 0,$

d'où

$$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho\sum_r \frac{\partial\dot{\xi}_r}{\partial\xi_r} = -\rho\sum_m\left(\frac{\partial\dot{a}_m}{\partial a_m} + \frac{\partial\dot{b}_m}{\partial b_m}\right).$$

Mais la fonction ψ satisfait à l'équation de SCHRÖDINGER

$$ih \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathrm{H}\psi, \text{ [1]}$$

où H est considéré comme un opérateur. En remplaçant ψ par son expression (4) et en développant en série de fonctions orthogonales la fonction connue $\mathrm{H}\psi_n$

$$\mathrm{H}\psi_n = \sum_m \mathrm{H}_{mn}\psi_m$$

la matrice hermitique H_{mn} représentant l'hamiltonien, il vient [2].

$$ih\dot{c}_m = \sum_n \mathrm{H}_{mn}c_n.$$

Si nous posons

$$c_m = a_m + ib_m$$
$$\mathrm{H}_{mn} = \mathrm{A}_{mn} + i\mathrm{B}_{mn} \qquad (\mathrm{A}_{nm} = \mathrm{A}_{mn} \quad , \quad \mathrm{B}_{nm} = -\mathrm{B}_{mn} \quad , \quad \mathrm{B}_{mm} = 0,$$

l'équation précédente s'écrit, en séparant le réel de l'imaginaire,

$$h\dot{a}_m = \sum_n (\mathrm{A}_{mn}b_n + \mathrm{B}_{mn}a_n)$$
$$h\dot{b}_m = \sum_n (-\mathrm{A}_{mn}a_n + \mathrm{B}_{mn}b_n),$$

d'où l'on tire :

$$\frac{\mathrm{D}\rho}{\mathrm{D}t} = -\rho \sum_m \left(\frac{\partial \dot{a}_m}{\partial a_m} + \frac{\partial \dot{b}_m}{\partial b_m} \right) = -\frac{\rho}{h} 2 \sum_m \mathrm{B}_{mm} = 0.$$

Nous obtenons ainsi un théorème analogue à celui de LIOUVILLE. Mais le nombre de dimensions de notre espace est généralement beaucoup plus grand que celui de l'espace des phases, N étant beaucoup plus grand que n et, de fait, infini dans la plupart des cas pratiques. Notre mécanique statistique quantique serait donc bien plus compliquée que la classique si nous en restions là. Mais nous pouvons la simplifier considérablement et obtenir, par cela même, une analogie beaucoup plus étroite avec la théorie classique.

(1) $h = \frac{h}{2\pi}$.

(2) Cf. DIRAC, *Proc. Roy. Soc.*, t. 112 (1926), p. 661, § 5.

Cherchons quels sont les faits observables que le calcul nous permet de prévoir. La mécanique quantique ne nous autorise pas à calculer la valeur d'une variable pour un système dans un état donné, mais seulement sa valeur moyenne, lorsque l'observation de la variable est répétée un grand nombre de fois sur des systèmes dans le même état. Elle nous permet aussi de prévoir la probabilité pour qu'une variable dynamique ait une valeur donnée ; mais ceci se ramène en définitive au calcul des moyennes, car les probabilités sont déterminées par les valeurs moyennes. Si, par exemple, on connaît les valeurs moyennes de $x, x^2, x^3 \ldots$, x étant une variable dynamique, la probabilité que x ait une valeur donnée est déterminée.

Si, de plus, nous ne savons pas dans quel état se trouve le système, mais seulement qu'il peut être décrit par un certain ensemble de Gibbs, la seule chose observable sur laquelle nous pouvons effectuer des calculs est la valeur moyenne d'une variable pour tout l'ensemble considéré.

Soit x une variable ; si le système est dans un état défini par $\psi = \sum_n c_n \psi_n$ la valeur moyenne de x sera, en désignant par dq un élément de l'espace de configuration

$$\int \psi^* x \psi dq = \sum_{mn} \int c_m^* \psi_m^* x c_n \psi_n dq = \sum_{mn} c_m^* x_{mn} c_n$$

où

$$x_{mn} = \int \psi_m^* x \psi_n \, dq$$

est un élément de la matrice hermitique représentant la variable x. Si le système n'est pas dans un état déterminé, si nous avons affaire à un ensemble de Gibbs comprenant u systèmes, la valeur moyenne de x pour l'ensemble s'écrit

$$u^{-1} \sum_s \sum_{mn} c_m^* x_{mn} c_n = u^{-1} \sum_{mn} x_{mn} \sum_s c_m^* c_n$$

où Σ_s représente une sommation étendue à tous les systèmes. Donc, si nous connaissons la valeur de

$$\sum_s c_m^* c_n \tag{5}$$

nous en savons assez sur la répartition des points représentatifs pour calculer la valeur moyenne d'une variable quelconque x.

L'expression (5) nous fournit donc une description adéquate de toutes les propriétés observables de l'ensemble considéré.

Dans le cas où les c_m sont réels et où la représentation spatiale est à N dimensions, l'expression (5) a une signification géométrique simple. Si $n = m$, elle devient $\Sigma_s c_m^2$, qui représente le moment d'inertie du nuage de points représentatifs par rapport à l'hyperplan $c_m = 0$; lorsque $n \neq m$, nous obtenons un « produit d'inertie », relatif aux deux hyperplans, $c_m = 0$, $c_n = 0$. Les grandeurs (5) sont donc exactement les coefficients qui nous permettent d'obtenir le moment d'inertie du nuage par rapport à un axe arbitraire passant par l'origine.

Seuls ces moments d'inertie du nuage ont une importance physique ; les détails plus fins de la distribution des points représentatifs sont inaccessibles. Lorsque les c_m sont complexes nous devons nous servir d'un espace à 2N dimensions, les expressions (5) donnent encore des moments d'inertie du nuage, mais ceux-ci sont alors d'une espèce moins familière.

Posons

$$u^{-1}\sum_s c_m^* c_n = \rho_{nm}. \tag{6}$$

Les nombres ρ_{mn} sont les éléments d'une matrice hermitique ρ, qui nous fournit une description de l'ensemble, permettant de calculer tous les faits observables. La valeur moyenne d'une variable x est donnée par

$$\sum_{mn} x_{mn}\rho_{nm} = \sum_{mn} (x\rho)_{mm} = \mathrm{D}(x\rho) = \mathrm{D}(\rho x) \tag{7}$$

où l'on désigne par D la somme des termes diagonaux. Cette forme de la valeur moyenne d'une variable quelconque pour un ensemble, a déjà été obtenue par NEUMANN à l'aide d'un raisonnement très simple. NEUMANN remarque que la valeur moyenne d'une variable x est une fonction linéaire de cette variable [1] et, par conséquent, une fonction linéaire des éléments de matrice x_{mn} qui la représentent : elle est donc de la forme (7), où les ρ_{mn} sont des coefficients capables de décrire complètement l'ensemble considéré.

Il reste à obtenir une équation donnant le taux de variation des

(1) C'est-à-dire valeur moyenne $(\xi_1 + \xi_2)$ = valeur moyenne ξ_1 + valeur moyenne ξ_2.

ρ_{mn}. Ce sera l'équation du mouvement qui régira l'ensemble. Nous avons comme plus haut

$$ih\dot{c}_n = \sum_k \mathrm{H}_{nk} c_k$$

$$-ih\dot{c}^*_m = \sum_k c^*_k \mathrm{H}_{km}$$

Il en résulte (cf. (6)) :

$$ih\dot{\rho}_{nm} = u^{-1} \sum_s \left\{ ih\dot{c}_n c^*_m - c_n \left(\quad ih\dot{c}^*_m \right) \right\} = u^{-1} \sum_s \sum_k \left\{ \mathrm{H}_{nk} c_k c^*_m - c_n c^*_k \mathrm{H}_{km} \right\}$$

$$= \sum_k \left\{ \mathrm{H}_{nk} \rho_{km} - \rho_{nk} \mathrm{H}_{km} \right\}$$

que l'on peut écrire

$$ih\dot{\rho} = \mathrm{H}\rho - \rho\mathrm{H}$$

ou

$$(8) \qquad \dot{\rho} = -[\rho, \mathrm{H}],$$

le symbole [ ] désignant l'analogue quantique des crochets de POISSON. Cette équation est formellement identique à (2). Il apparaît donc que la matrice ρ définie par (6) est l'analogue de la densité du nuage représentatif dans l'espace classique des phases. La matrice ρ peut être transformée en une autre, écrite dans un système fondamental dans lequel les coordonnées q_r soient diagonales. Son élément général sera alors une fonction des $2n$ variables q_1', q_2'... q_n' et q_1'', q_2''...q_n''. Par conséquent une description quantique de l'ensemble exige une fonction du même nombre de variables que la théorique classique.

Nous pouvons regarder ρ également comme une fonction des variables quantiques non commutatives q_r et p_r (puisque toute matrice écrite dans le système q peut être considérée comme telle) : l'analogie avec la théorie classique devient plus parfaite. Si ρ était une variable dynamique ordinaire, relative à un système unique, au lieu de décrire à elle seule un ensemble, elle varierait en fonction du temps selon l'équation

$$\dot{\rho} = [\rho, \mathrm{H}]$$

analogue à l'équation classique (3). Si nous définissons $\frac{D\rho}{Dt}$ comme la somme des dérivées de ρ, dans les deux cas, nous obtenons $\frac{D\rho}{Dt} = 0$, équation qui est l'analogue véritable du théorème de LIOUVILLE. Nous ne pouvons plus trouver d'interprétation géométrique pour $\frac{D\rho}{Dt}$, mais analytiquement et pour toutes les applications l'analogie est parfaite.

Rappelons que la sommation diagonale $\bar{x} = D(x\rho)$ est l'analogue quantique de l'intégration dans l'extension en phase $\bar{x} = \int x\rho\, dq dp$. En théorie quantique, on étend la somme à tous les états, en théorie classique, on étend l'intégrale à tout l'espace des phases, c'est-à-dire encore à tous les états.

Pour obtenir une base de la mécanique statistique quantique, il nous faut trouver une fonction de densité qui reste constante même lorsque des perturbations arbitraires s'ajoutent à l'hamiltonien. Nous pourrons alors admettre que cette fonction de densité donne la distribution *a priori* de l'ensemble. On sait qu'en théorie classique une densité uniforme dans tout l'espace des phases jouit de cette propriété. La distribution *a priori* est donc donnée par une densité

(9) $$\rho = c$$

où c est un nombre. Mais (8) nous montre que, dans ce cas, $\dot{\rho}$ est également nul en théorie quantique. Nous pouvons donc encore prendre (9) comme fonction de densité *a priori* en théorie quantique. NEUMANN [1] a montré qu'il en résulte immédiatement l'hypothèse habituelle d'une égale probabilité *a priori* de tous les états séparés.

3. *Applications.* — Cette théorie nous donne une nouvelle méthode pour trouver la solution des problèmes de mécanique des quanta.

Jusqu'à présent nous avions l'habitude de travailler avec les fonctions d'onde de SCHRÖDINGER. Si dans un problème, on se donne les valeurs des coordonnées à l'instant initial, et si l'on veut trouver leurs valeurs à un instant ultérieur, ou plutôt la probabilité qu'elles aient des valeurs données, la méthode habituelle est de chercher la fonction

(1) *Loc. cit.*, p. 269.

d'onde compatible avec les valeurs initiales données et d'employer l'équation de SCHRÖDINGER pour calculer cette fonction d'onde à un instant ultérieur quelconque. Mais, au lieu d'utiliser la fonction l'onde nous pourrons nous servir de la densité ρ; il faudra alors utiliser l'équation du mouvement (8) au lieu de l'équation d'onde de SCHRÖDINGER.

Cette équation (8) nous donne la valeur de ρ au temps t, valeur qui nous permet de calculer la probabilité pour que les coordonnées aient des valeurs déterminées. Cette nouvelle méthode a certains avantages, mais présente aussi l'inconvénient d'exiger l'emploi d'une matrice au lieu d'une fonction d'onde. La matrice est une fonction de deux fois plus de variables, ce qui rend les calculs beaucoup plus compliqués.

La méthode de la densité ρ devient avantageuse quand les données ne suffisent plus pour déterminer une fonction d'onde définie c'est-à-dire quand il est nécessaire de se servir d'un ensemble pour décrire le système considéré. Dans la méthode habituelle, il faudrait alors faire le calcul pour toutes les fonctions d'ondes compatibles avec les données et trouver ensuite la moyenne de tous les résultats. Avec la méthode de la densité ceci n'est plus nécessaire.

On peut toujours trouver une densité unique quel que soit le nombre des données initiales. Par exemple, si l'on ne possède aucune donnée, il faut poser $\rho_{t=0} = 1$. L'opération qui consiste à prendre la moyenne pour tous les états qui satisfont aux données, se fait au commencement du travail, et non à la fin. Le calcul est ainsi simplifié.

Le nombre de données indique dans chaque cas laquelle des deux méthodes est la meilleure : si ce nombre est grand, la méthode des fonctions d'onde sera la meilleure ; s'il est petit, la méthode de la densité sera préférable.

On peut employer aussi une méthode intermédiaire, utilisant un ψ qui soit en partie fonction d'onde et en partie matrice. Par exemple, on peut avoir ψ fonction d'onde pour les coordonnées $q_1\ q_2 \dots q_r$ et matrice pour $q_{r+1} \dots q_n$. ψ est alors de la forme

$$\psi(q_1 q_2 \cdots q_r, \qquad q'_{r+1} q'_{r+2} \cdots q'_n\, q''_{r+1} q''_{r+2} \cdots q''_n.$$

Avec cette méthode intermédiaire ψ doit toujours satisfaire à l'équation de SCHRÖDINGER

$$ih \frac{\partial\psi}{\partial t} = \mathrm{H}\psi$$

et ψ^*, à l'équation

$$-ih\frac{\partial\psi^*}{\partial t} = \psi^*\mathrm{H}.$$

On peut maintenant prendre $\rho = \psi\psi^*$ (avec la règle de multiplication des matrices). On a

$$ih\frac{\partial\rho}{\partial t} = (\mathrm{H}\psi)\psi^* - \psi\psi^*\mathrm{H} = \mathrm{H}\rho - \rho\mathrm{H}.$$

Cette méthode intermédiaire serait utile si les données étaient, par exemple, les valeurs initiales de $q_1\, q_2 \ldots\, q_r$ et si nous ne savions rien sur $q_{r+1} \ldots\ldots q_n$. Dans ce cas on prendrait simplement

$$\rho_{t=0} = \delta(q_1 - q_1')\delta(q_2 - q_2') \cdots \delta(q_r - q_r'),$$

où $q_1' \ldots\, q_r'$ sont ces valeurs données.

J'ai trouvé cette méthode utile dans les exemples où intervient le spin de l'électron. En général rien n'est donné sur les variables de spin. On se sert alors d'un ψ qui est, en fonction des variables de spin, une matrice de la forme

$$\psi = \psi_0 + \sigma_1\psi_1 + \sigma_2\psi_2 + \sigma_3\psi_3.$$

Si à l'instant $t = 0$, l'électron n'est pas orienté, on pose $\psi_1 = \psi_2 = \psi_3 = 0$, ce qui simplifie le calcul.

II. — Mécanique quantique des systèmes à plusieurs électrons

1. *Introduction.* — La théorie générale de la mécanique quantique est aujourd'hui presque achevée ; les imperfections qui subsistent encore ont trait uniquement à l'adaptation exacte de la théorie aux idées de relativité.

Les difficultés apparaissent seulement lorsque les systèmes comportent des particules à grande vitesse ; elles sont donc sans importance dans les problèmes relatifs à la structure des atomes, des molécules et aux réactions chimiques habituelles, problèmes que l'on traite généralement avec une rigueur suffisante en négligeant la variation relativiste de la masse avec la vitesse et en admettant seulement des forces de Coulomb entre les divers électrons et les noyaux atomiques. On connaît donc entièrement les lois physiques qui forment la base

de la théorie mathématique d'une grande partie de la physique et de toute la chimie. La seule difficulté réside dans le fait que l'application exacte de ces lois conduit à des équations beaucoup trop compliquées. Il s'agit donc maintenant de développer en mécanique quantique des méthodes d'approximation pratiques qui permettent d'expliquer, sans trop de calculs, les principaux caractères des systèmes atomiques complexes.

Déjà, avant la découverte de la mécanique quantique, il existait une théorie de la structure atomique, fondée sur l'hypothèse des orbites quantifiées de Bohr, qui rendait bien compte des faits dans un domaine étendu. Pour obtenir l'accord avec l'expérience, il fut nécessaire d'introduire la rotation de l'électron, ce qui doubla le nombre des orbites d'un électron dans un atome. Avec l'aide de cette rotation et du principe d'exclusion de Pauli, on obtint une théorie satisfaisante des multiplets, à condition de faire l'hypothèse supplémentaire que, dans un atome, tous les électrons mettent leurs axes de rotation, leurs « spins », parallèles ou antiparallèles.

Si s représente la grandeur du moment d'impulsion total de pivotement, l la grandeur du moment d'impulsion total des orbites, il suffit de combiner vectoriellement s et l, pour obtenir un multiplet comprenant $2s + 1$ termes. Cependant, le fait qu'il était nécessaire de faire cette hypothèse supplémentaire était un inconvénient sérieux, car on ne pouvait trouver aucune raison théorique pour la justifier. L'expérience montrait aussi que les niveaux d'énergie dépendent notablement de s, que l'énergie de couplage des spins paraissait être beaucoup plus grande que celle qui serait due aux interactions très faibles entre les moments magnétiques des électrons. Les deux difficultés n'en faisaient qu'une ; on se trouvait donc dans la situation suivante : l'expérience semblait démontrer l'existence de grandes forces couplant les spins des électrons, mais leur nature théorique était absolument inconnue.

L'ancienne théorie des orbites est remplacée maintenant par la méthode du champ self-consistant de Hartree [1] fondée sur la mécanique quantique. On conserve l'hypothèse simplificatrice de l'ancienne théorie, que chaque électron a son orbite propre individuelle ; mais « l'orbite » est maintenant un état quantique de l'électron consi-

(1) D. R. Hartree, *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, vol. 24 (1928), p. 89.

déré, représenté par une fonction d'ondes à trois dimensions. On admet que l'action d'une orbite sur l'autre est uniquement celle d'une distribution statique d'électricité formant écran partiel du noyau. GAUNT (1) a donné une justification théorique de l'hypothèse de HARTREE en montrant que ses résultats sont en accord approché avec ceux de l'équation exacte de SCHRÖDINGER représentant le système tout entier. Cependant cette méthode est sujette aux mêmes restrictions que l'ancienne théorie des orbites : elle ne peut expliquer la structure des multiplets que grâce à l'hypothèse de forces considérables couplant les spins des électrons.

La solution de cette difficulté est donnée par l'interaction d'*échange* (*Austausch*) des électrons, qui provient du fait que les électrons sont identiques et indiscernables les uns des autres. Deux électrons peuvent permuter sans que nous nous en apercevions. Lorsqu'on admet la possibilité de sauts quantiques de cette espèce, ce qui est naturel dès que l'on traite le problème par la mécanique quantique, cette nouvelle forme d'interaction s'introduit tout naturellement. Les énergies qu'elle implique et que l'on appelle énergies d'échange, sont très grandes. En fait, ce sont ces énergies d'échange entre électrons appartenant à des atomes différents qui donnent naissance aux valences homéopolaires, comme l'ont montré HEITLER et LONDON (2).

L'application de ces idées au problème de la structure des multiplets a été faite par WIGNER (3) et HUND (4). La nouvelle théorie n'a pas besoin de supposer que tous les électrons mettent leurs spins parallèles ou antiparallèles. En réalité, elle ne permet généralement pas de donner un sens à cette hypothèse, car en mécanique quantique, la composante du moment de pivotement d'un électron sur un axe quelconque est une observable ayant deux valeurs caractéristiques $\pm \frac{1}{2} h$, de sorte qu'il est impossible en *général* de donner un sens à la direction du spin d'un électron dans un état stationnaire donné. Par contre, ce que la nouvelle théorie montre, c'est que : *pour tout état stationnaire de*

(1) J. A. GAUNT, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* 24 (1928), 328. GAUNT insiste sur le fait qu'il ne semble y avoir aucune justification théorique de la méthode de HARTRE pour le calcul des énergies et que son accord excellent avec l'expérience est probablement accidentel. C'est la méthode un peu différente proposée par GAUNT qu'il faudrait utiliser en connexion avec le présent mémoire.

(2) W. HEITLER et F. LONDON, *Z. f. Physik*, 44 (1927), 455.

(3) E. WIGNER, *Z. f. Physik*, 43 (1927), 624.

(4) F. HUND, *id.*, 43 (1927), 788.

l'atome, il existe une valeur numérique bien définie de s, la valeur absolue du moment de pivotement, ou spin, total.

En général, la mesure d'une variable dynamique quelconque, pour un atome dans un état donné, conduit tantôt à l'un, tantôt à l'autre d'un certain nombre de résultats possibles suivant une loi de probabilités bien définie. Le théorème précédent montre qu'il n'en est pas ainsi pour la variable s. Il forme ainsi la base de la théorie des multiplets. Il suffit entièrement à remplacer l'idée ancienne des électrons qui mettent tous leurs axes parallèles ou antiparallèles. Il montre en effet que l'on peut considérer s comme un nombre quantique décrivant les états de l'atome et qu'on peut faire la composition vectorielle de s et l pour obtenir un multiplet de multiplicité $2s + 1$.

La théorie des échanges a été développée par HEITLER, LONDON et HEISENBERG qui l'ont appliquée aux molécules de divers composés homéopolaires et au ferromagnétisme. Les méthodes suivies par ces auteurs font un usage étendu de la théorie des groupes ; elles exigent du lecteur une connaissance approfondie de cette branche des mathématiques pures. Mais la théorie des groupes est justement une théorie relative à certaines quantités qui ne satisfont pas à la loi commutative de multiplication. Il semble donc possible de traduire les méthodes et les résultats de la théorie des groupes dans le langage de la mécanique quantique et de traiter ainsi des phénomènes d'échange sans supposer de la part du lecteur aucune connaissance de la théorie des groupes. C'est l'objet du présent mémoire. Exposer la théorie des groupes dans le cadre de la mécanique quantique présente l'avantage de donner souvent à un théorème abstrait une signification physique, qui permet de le retenir plus aisément et peut parfois en suggérer une démonstration simple. Un autre avantage est d'éviter tout développement de la théorie des groupes qui dépasse ce qui est strictement nécessaire pour les applications physiques. La méthode en est ainsi notablement abrégée.

Les paragraphes 2 et 3 exposent la théorie générale des systèmes contenant un certain nombre de particules identiques ; on y démontre l'existence de séries exclusives d'états (c'est-à-dire de séries telles que jamais il ne peut se produire une transition d'un état d'une série à un état d'une autre) ; on établit leurs propriétés générales.

Le paragraphe 4 est consacré au calcul approché des niveaux d'énergie ; il aboutit à la formule générale (24), qui donne l'énergie

de perturbation due aux échanges entre particules identiques. Dans les paragraphes 5 et 6, les résultats précédents sont précisés dans le cas où ces particules sont des électrons. On y trouvera d'abord une démonstration du théorème fondamental énoncé plus haut ; puis une application aux électrons des résultats obtenus pour les niveaux d'énergie, résultats qui peuvent s'exprimer en une formule simple unique (26).

Cette formule montre qu'en première approximation, l'interaction d'échange entre les électrons peut être remplacée par un couplage entre leurs spins, l'énergie de ce couplage étant le produit scalaire de leurs moments de pivotement, multiplié par un facteur numérique donné par l'énergie d'échange. Cette forme d'énergie de couplage est identique à celle qu'exige la théorie des orbites. Nous obtenons ainsi une justification des hypothèses de cette ancienne théorie, du moins dans la mesure où elles peuvent être formulées sans contredire la description quantique du pivotement. La formule (26) combinée avec la méthode de HARTREE permettant de déterminer des fonctions d'ondes approchées pour les différents électrons, semble fournir une puissante méthode d'étude des systèmes atomiques compliqués.

2. *Les permutations considérées comme variables dynamiques.* — Soit un système dynamique composé de n particules identiques ; l'état de la r^e particule est décrit par certaines coordonnées généralisées que nous dénoterons par le symbole unique q_r. Une fonction d'onde représentant un état du système sera de la forme

$$\psi(q_1 q_2 \cdots q_n) = \psi(q).$$

Nous considérerons des états absolument quelconques, stationnaires ou non stationnaires. La fonction d'onde ψ pourra donc être ou ne pas être une solution propre de l'équation de SCHRÖDINGER, correspondant à un niveau d'énergie déterminé.

Soit P une permutation quelconque de $q_1, q_2 \ldots q_n$: P est un opérateur qui, appliqué à toute fonction $\psi(q)$, la transforme en une autre fonction des q

$$P\psi(q) = \psi(Pq)$$

où Pq représente la série des q obtenue en effectuant la permutation P sur les $q_1 q_2 \ldots q_n$. De plus P est un opérateur linéaire [1].

(1) On appelle opérateur linéaire un opérateur tel que $P(\psi_1 + \psi_2) = P(\psi_1) + P(\psi_2)$.

Or, en mécanique quantique toute variable dynamique est un opérateur linéaire qui peut être appliqué à une fonction d'ondes quelconque ; réciproquement tout opérateur linéaire applicable à une fonction d'ondes arbitraire peut être considéré comme une variable dynamique. *Donc toute permutation* P *peut être considérée comme une variable dynamique.*

Le présent mémoire est l'étude de ces permutations P considérées comme variables dynamiques. Il n'existe pas d'analogue classique de ces variables ; il en résulte qu'elles donnent naissance à des phénomènes qui n'ont pas d'analogue classique, comme l'existence des séries exclusives d'états et les phénomènes d'échange.

Le nombre de ces variables est $n!$. L'une d'elles, P_1, par exemple, étant la permutation identique, doit être égale à l'unité. On peut additionner ces variables, les multiplier et former avec elles des fonctions algébriques exactement comme avec les coordonnées ordinaires et les moments correspondants. Le produit de deux permutations quelconques est une troisième permutation ; il en résulte que toute fonction des permutations peut se réduire à une fonction linéaire.

A toute permutation P correspond son inverse P^{-1} définie par $P.P^{-1} = P^{-1}. P = P_1 = 1$.

Comme toute autre variable dynamique, une permutation P peut être représentée par une matrice. Si nous prenons la représentation où les q sont des matrices diagonales, la matrice représentant une variable dynamique quelconque ξ aura pour élément général

$$(q'_1, q'_2 \cdots q'_n \mid \xi \mid q''_1, q''_2 \cdots q''_n) = (q' \mid \xi \mid q'')$$

et si nous appliquons cette variable (opérateur) à une fonction ψ quelconque nous obtenons le produit

$$\int (q' \mid \xi \mid q'') dq'' \psi(q'') = \xi\psi(q').$$

De même, la matrice représentant P, dont l'élément général s'écrit

$$(q' \mid P \mid q'')$$

doit satisfaire à la relation

$$\int (q' \mid P \mid q'') dq'' \psi(q'') = P\psi(q') = \psi(Pq')$$

et par conséquent à

(1) $$(q' \mid P \mid q'') = \delta(Pq' - q'').$$

Nous nous servons de la notation $\delta(x)$, (où x représente la série des variables x_1, x_2, x_3...) pour désigner

$$\delta(x) = \delta_1(x_1)\delta_2(x_2)\delta_3(x_3)\cdots$$

qui est nul, sauf si tous les x s'annulent.

Avec cette notation, nous avons

$$\delta(Pq' - q'') = \delta(q' - P^{-1}q'')$$

car les deux membres de cette équation s'annulent sauf si les q' et q'' satisfont à la condition suivante : les q'' sont obtenus en appliquant la permutation P aux q', ou, ce qui revient au même, les q' sont obtenus en appliquant P^{-1} aux q''. Nous obtenons ainsi une deuxième expression de la matrice représentant P

(2) $$(q' \mid P \mid q'') = \delta(q' - P^{-1}q'').$$

La grandeur complexe conjuguée d'une variable dynamique quelconque s'obtient en écrivant $-i$ à la place de $+i$ dans la matrice représentant la variable et est interchangeant lignes et colonnes. Nous trouvons ainsi avec l'aide de (2) et (1), pour la conjuguée d'une permutation P

$$(q' \mid \overline{P} \mid q'') = \overline{(q'' \mid P \mid q')} = \delta(q'' - P^{-1}q') = (q' \mid P^{-1} \mid q'')$$

c'est-à-dire

$$\overline{P} = P^{-1}.$$

Une permutation n'est donc pas, en général, une variable réelle, la quantité complexe conjuguée étant égale à son inverse.

Toute permutation des nombres 1, 2, 3... n peut être exprimée par une notation cyclique : par exemple, pour $n = 8$ on peut écrire

(3) $$P_a = (143)(27)(58)(6).$$

Le sens de ce symbole est le suivant : dans chaque parenthèse chaque nombre doit être remplacé par celui qui le suit sauf s'il y est le dernier et dans ces cas, il doit être remplacé par le premier. Ainsi P_a change la suite de nombres 1 2 3 4 5 6 7 8 en 4 7 1 3 8 6 2 5.

Le type de chaque permutation est déterminé par la « partition »

du nombre n, c'est-à-dire par le nombre des objets placés dans chaque parenthèse. Ainsi le type de P_a est caractérisé par la partition $8 = 3 + 2 + 2 + 1$. Deux permutations du même type, c'est-à-dire correspondant à la même partition seront dites *semblables* (le langage usuel de la théorie des groupes les appelle conjuguées). Ainsi P_a dans (3) sera semblable à

(4) $$P_b = (871)(35)(46)(2).$$

Toutes les $n!$ permutations possibles peuvent être divisées en classes de permutations semblables. La permutation $P_1 = 1 = (1)(2)(3)(4)(5)(6)(7)$ forme, à elle seule, une *classe*. Toute permutation est semblable à sa réciproque.

Lorsque deux permutations P_a et P_b sont semblables, chacune d'elles P_b peut être obtenue en effectuant une certaine permutation P sur l'autre P_a. Ainsi dans notre exemple (3), (4), nous pouvons prendre pour P la permutation qui change 14327586 en 87135462, c'est-à-dire

$$P = (18623)(475).$$

Nous avons entre P_b et P_a la relation algébrique

(5) $$P_b = PP_aP^{-1}.$$

En effet, le produit $P_a\psi$ de P_a avec une fonction d'onde ψ est changé en $P_b\psi$ si l'on applique la permutation P à P_a dans le produit, mais non à ψ. Or, si nous multiplions ce produit à gauche par P, nous appliquons cette permutation à la fois sur P_a et ψ ; il faut donc insérer un facteur P^{-1} entre P_a et ψ, c'est-à-dire écrire $P_aPP^{-1}\psi$, pour obtenir $P_b\psi$ (1).

L'équation (5) est la formule générale à laquelle satisfont les permutations semblables. Bien entendu, P n'est pas déterminé de façon unique lorsque P_a et P_b sont donnés, mais l'existence d'un P quelconque satisfaisant à (5) est suffisante pour démontrer que P_a et P_b sont semblables.

3. *Les permutations considérées comme constantes du mouvement.* — Introduisons maintenant un hamiltonien H pour décrire le mouvement du système, de sorte que tout état stationnaire d'énergie H′ soit représenté par une fonction d'onde satisfaisant à l'équation

$$H\psi = H'\psi,$$

(1) On peut remarquer que le produit $PP_a = (17384)(256)$ n'est pas semblable à P_a.

dans laquelle H est considéré comme un opérateur. Cet hamiltonien peut être une fonction arbitraire des variables dynamiques à condition d'être symétrique entre toutes les particules. Cette condition de symétrie exige que tout élément $(q' | H | q'')$ de la matrice représentant H, reste inaltéré lorsqu'on applique la même permutation, d'ailleurs quelconque, aux q' et aux q'', c'est-à-dire,

$$(q' \mid H \mid q'') = (Pq' \mid H \mid Pq'') \tag{6}$$

pour un P arbitraire.

Le fait que H est symétrique conduit immédiatement à la relation

$$PH = HP \tag{7}$$

qui peut être vérifiée par un raisonnement analogue à celui qui a servi pour l'équation (5) ou inversement par une application directe de la représentation par matrices.

On a en effet d'après (1)

$$(q' \mid PH \mid q'') = \int \delta(Pq' - q''')dq'''(q''' \mid H \mid q'') = (Pq' \mid H \mid q'')$$

et d'après (2)

$$(q' \mid HP \mid q'') = \int (q' \mid H \mid q''')dq'''\delta(q''' - P^{-1}q'') = (q' \mid H \mid P^{-1}q'')$$

équations dont les seconds membres sont égaux d'après (6).

L'équation (7) montre que chaque variable de permutation est une constante du mouvement.

Les P sont encore constants lorsque des perturbations arbitraires sont appliquées au système, à condition que la fonction perturbatrice qui s'ajoute à l'hamiltonien soit symétrique. Donc la constance des P est absolue.

Supposons qu'en étudiant un système quelconque en mécanique quantique, nous ayons trouvé une constante du mouvement α. Nous savons alors que si, dans un certain état du système, cette constante possède initialement la valeur numétrique α', elle conservera toujours cette valeur. Nous pouvons par conséquent assigner un nombre α' déterminé à chacun des états du système, dont nous obtenons ainsi une classification. Ce procédé ne réussit cependant pas lorsqu'il existe plusieurs constantes du mouvement α qui ne commutent pas

(comme c'est le cas de nos permutations), car il est impossible alors, dans un état défini du système, d'assigner simultanément à tous les α des valeurs numériques déterminées. L'existence de constantes α du mouvement qui ne commutent pas signifie, comme nous allons le voir, que le système est dégénéré. Dans ce cas, il faut chercher une fonction β des α qui possède une seule et même valeur numérique β' pour tous les états appartenant au même niveau d'énergie H', de sorte que nous puissions nous servir des β pour classer les niveaux d'énergie du système. Nous pourrons donc exprimer la condition à laquelle est soumise β en disant qu'elle doit être une fonction univoque de H, au sens de la définition générale des fonctions d'une variable en mécanique quantique.

Quand le système considéré n'est pas dégénéré, il existe un seul état par niveau d'énergie et toutes les constantes du mouvement ont une valeur définie pour chaque niveau ; elles sont donc fonctions de H et commutent entre elles. Dans le cas général de dégénérescence il faut trouver les constantes du mouvement β qui soient des fonctions de H. Celles-ci doivent évidemment satisfaire à la condition de commuter avec toute variable commutant avec H, c'est-à-dire avec toute constante du mouvement. Si les α sont les seules constantes du mouvement ou si elles forment un ensemble qui commute avec toutes les autres constantes du mouvement, notre problème se réduit à trouver une fonction β des α qui commute avec tous les α. Nous pourrons alors assigner une valeur numérique β' à la constante β relative à chaque niveau d'énergie du système. Si nous pouvons trouver plusieurs de ces fonctions β, il faut qu'elles commutent toutes entre elles, de façon que nous puissions leur attribuer simultanément des valeurs numériques et obtenir ainsi une classification complète des niveaux d'énergie.

Considérons par exemple le moment total d'impulsion d'un système isolé. Ce moment possède trois composantes m_x, m_y, m_z, dont chacune est une constante du mouvement et qui ne commutent pas entre elles. Nous cherchons une fonction de m_x, m_y, m_z qui commute avec les trois composantes. Cette fonction est la valeur absolue k du vecteur m_x, m_y, m_z qu'on peut définir par

$$k(k + \boldsymbol{h}) = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2. \tag{8}$$

Pour chaque niveau d'énergie du système, nous aurons maintenant

une valeur numérique déterminée k' de k [1]. Cette constante du mouvement k est la seule qui soit importante pour classer les états du système ; les autres décrivent simplement la dégénérescence.

Suivons la même méthode pour nos permutations P. Nous devons trouver une fonction χ des P, telle que $P\chi P^{-1} = \chi$ pour chaque P. Il est évident que ΣP_c, la somme des permutations d'une classe c, c'est-à-dire la somme d'une série de permutations semblables, est une telle fonction χ. En effet $\Sigma P P_c P^{-1}$ est formé par la même série de permutations sommées dans un ordre différent. Il y aura une fonction χ de ce genre par classe. Il n'y en aura pas d'autre qui soit indépendante, car toute fonction arbitraire des P pourra être considérée comme une fonction linéaire avec des coefficients numériques et ne commutera pas avec un P quelconque, à moins que les coefficients des P semblables soient tous égaux. Nous obtiendrons ainsi tous les χ pouvant servir à classer les états. Il est commode de définir chaque χ comme moyenne au lieu de somme :

$$\chi_c = \frac{\sum P_c}{n_c}$$

où n_c est le nombre des P contenus dans la classe c. Nous pouvons encore écrire

(9) $$\chi_c = \frac{\sum_r P_r P_c P_r^{-1}}{n!}$$

la sommation étant étendue aux $n!$ permutations P_r. A chaque permutation P correspond un χ, $\chi(P)$, égal à la moyenne de toutes les permutations semblables à P ; l'un d'entre eux est toujours $\chi(P_1) = 1$.

Les variables dynamiques ainsi obtenues $\chi_1, \chi_2, \cdots \chi_m$ sont, dans les cas général, des opérateurs (moyennes de permutations) s'appliquant à une fonction d'onde ψ arbitraire. Mais, comme nous venons de le voir, chacune d'elles prendra une valeur *numérique* bien déterminée pour chaque niveau d'énergie et, par suite, pour chaque état stationnaire du système. A un état stationnaire donné, c'est-à-dire à une fonction propre $\psi(q)$ du système dynamique, correspondra une série unique de valeurs admissibles ou *valeurs propres* $\chi'_1, \chi'_2, \cdots \chi'_m$ des χ. Inverse-

(1) $k' = jh$, j entier.

ment, à toute série de valeurs propres $\chi_1' \cdots \cdots \chi_m'$ correspond une *série* d'états du système, une série de fonctions propres $\psi(q)$. Toutes les fonctions d'une même série présentent, du point de vue des permutations, les mêmes caractères généraux. Comme les χ sont des constantes absolues du mouvement, ces séries seront exclusives, c'est-à-dire que jamais une perturbation quelconque ne pourra produire de transition entre deux états appartenant à des séries différentes.

Le cas élémentaire et bien connu de deux particules précisera ces considérations générales. Il comprend seulement deux classes de permutations, constituées, l'une par la permutation identique P_1, avec $\chi_1 = 1$ et l'autre par $P_{12} = (12)$, pour laquelle $\chi_2 = \chi(P_{12}) = P_{12}$ satisfait évidemment à la condition $\chi_2^2 = 1$ (la permutation P_{12} effectuée deux fois successivement reproduit l'identité). Les deux seules valeurs admissibles de χ_2 sont donc $\chi_2' = +1$ et $\chi_2' = -1$.

A ces deux valeurs correspondent deux séries exclusives d'états, deux séries de fonctions propres $\psi(q)$, les unes symétriques les autres antisymétriques par rapport aux deux particules.

Lorsque le système comprend plus de deux particules, il suffit de généraliser la méthode précédente. Tout d'abord, on aura toujours la solution évidente $\chi_p = 1$ pour tous les χ_p, ce qui donne la série d'états dont les fonctions d'onde sont symétriques. Une seconde solution évidente est $\chi_p = \pm 1$, les signes $+$ ou $-$ étant choisis suivant que la classe p est paire ou impaire, ce qui donne la série d'états à fonctions d'onde antisymétriques. Les autres solutions peuvent être trouvées dans tous les cas particuliers par les méthodes algébriques ordinaires. En effet, comme dans le cas de deux particules où nous avions $\chi_2^2 = \chi_1 = 1$, les séries admissibles de valeurs χ' que l'on peut donner aux χ sont limitées par le fait qu'il existe entre les χ des relations algébriques.

Le produit de deux χ arbitraires $\chi_p\chi_q$ peut évidemment s'exprimer en fonction linéaire des P et, comme il commute avec les P, il doit être exprimable en fonction linéaire des χ, c'est-à-dire

$$\chi_p\chi_q = a_1\chi_1 + a_2\chi_2 + \cdots + a_m\chi_m \tag{10}$$

où les a sont des nombres qui peuvent être obtenus directement en considérant les types de permutations auxquels se rapportent les χ considérés.

Toute série de valeurs numériques χ' que l'on donne aux χ doit être

une série de valeurs propres et doit satisfaire aux mêmes équations algébriques. A chaque solution χ' de ces équations correspond une série exclusive d'états.

Abstraction faite d'un certain facteur, toute solution est, ce qu'on appelle en théorie des groupes un *caractère* du groupe des permutations.

Les χ sont toutes des variables réelles, car, chaque P et son complexe conjugué P^{-1} étant semblables, c'est leur somme qui intervient dans la définition des χ.

Comme exemple, nous pouvons encore considérer le cas de 3 particules. Il comporte $3! = 6$ permutations formant 3 classes :

$$P_1 = 1 \quad ; \quad P_{12}, P_{13}, P_{23} \quad ; \quad P_{123} P_{132}.$$

Nous avons

$$\chi_1 = 1 \; ; \qquad \chi_2 = \frac{1}{3}(P_{12} + P_{13} + P_{23}) \; ; \qquad \chi_3 = \frac{1}{2}(P_{123} + P_{132}).$$

Cherchons les valeurs numériques possibles, de ces χ. Nous avons les 3 relations

$$(\alpha) \qquad \chi_2^2 = \frac{1}{9}(3 + 6\chi_3) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3}\chi_3$$

$$(\beta) \qquad \chi_2\chi_3 = \frac{1}{6}(6\chi_2) = \chi_2$$

$$(\gamma) \qquad \chi_3^2 = \frac{1}{4}(2 + 2\chi_3) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\chi_3.$$

En effet, on vérifiera aisément que

$$P_{12}^2 = P_{23}^2 = P_{13}^2 = 1 \quad ; \quad P_{12}P_{13} = P_{13}P_{23} = P_{23}P_{12} = P_{132}$$

$$P_{13}P_{12} = P_{23}P_{13} = P_{12}P_{23} = P_{123} \; ;$$

$$P_{123}^2 = P_{132} \qquad P_{132}^2 = P_{123} \qquad P_{123}P_{132} = 1 \; ; \text{ etc.}$$

Les 3 équations précédentes, considérées comme équations algébriques ordinaires, nous donnent les valeurs propres des χ. Ainsi, de (γ) nous tirons

$$\chi_3 = 1 \qquad \text{ou} \qquad -\frac{1}{2}\,;$$

de (α)

$$\chi_2^2 = 1 \qquad \text{ou} \qquad 0$$

$$\chi_2 = 1, -1 \qquad \text{ou} \qquad 0\,;$$

l'équation (β) est satisfaite automatiquement par ces valeurs, qui sont compatibles dans chaque colonne verticale. Il y a donc 3 solutions : l'une, $\chi_2 = 1$, $\chi_3 = 1$ correspond aux fonctions d'onde symétriques ; l'autre, $\chi_2 = -1$, $\chi_3 = 1$ aux fonctions d'onde antisymétriques et la troisième $\chi_3 = -\frac{1}{2}, \chi_2 = 0$, aux autres fonctions d'onde qui s'introduisent dès qu'il y a plus de 2 particules.

Le nombre des solutions possibles des équations (10) peut aisément être déterminé, car il doit être égal au nombre des diverses valeurs propres d'une fonction arbitraire B des χ. A l'aide des équations (10), nous pouvons exprimer B en fonction linéaire des χ :

(11) $$B = b\chi_1 + b_2\chi_2 + \cdots b_m\chi_m.$$

De même $B^2, B^3 \ldots B^m$ seront exprimables en fonctions linéaires des χ. Entre les m équations ainsi obtenues et l'équation $\chi(P_1) = 1$, on peut éliminer les m inconnues $\chi_1 \ldots \chi_m$. Il en résulte pour B une équation algébrique de degré m

$$B^m + c_1B^{m-1} + c_2B^{m-2} + \cdots c_m = 0$$

dont les m solutions donnent m valeurs propres possibles de B. Chacune d'elles sera, d'après (11), une fonction linéaire de $b_1 \ldots b_m$, dont les coefficients formeront une série admissible de valeurs $\chi'_1 \ldots \chi''_m$. Ces m séries de valeurs χ' ainsi obtenues doivent être toutes distinctes. En effet, s'il y avait moins de m séries distinctes admissibles de valeurs χ' des χ [1], il existerait une fonction linéaire des χ dont toutes les valeurs propres seraient nulles, ce qui signifierait que la fonction elle-même est nulle et que les χ ne sont pas indépendants. Donc le nombre de séries de valeurs numériques attribuables aux χ est exactement égal à m, c'est-à-dire au nombre des classes de permutations ou encore au nombre de partitions de n. Ce nombre est donc celui des séries exclusives d'états.

Les propriétés des P qui ne sont pas propriétés des χ ne font que décrire la dégénérescence des systèmes. Si nous obtenons une représentation matricielle de tous les P, dans laquelle chacun des χ soit un nombre déterminé χ', c'est-à-dire une matrice diagonale dont tous les éléments soient égaux, le nombre $N_{\chi'}$ des lignes et des colonnes de ces

(1) Si les m valeurs propres de B n'étaient pas indépendantes, le déterminant formé par les valeurs propres des χ_i serait nul.

matrices sera égal au degré de dégénérescence des états faisant partie de la série exclusive χ', c'est-à-dire le nombre des états appartenant à chaque niveau. Ce nombre représente également le nombre des valeurs propres d'une fonction arbitraire des P, compatibles avec les conditions $\chi = \chi'$. Cette dégénérescence est *essentielle* : elle ne peut être détruite par aucune perturbation symétrique par rapport à toutes les particules identiques envisagées.

4. *Détermination des niveaux d'énergie.* — Il faut maintenant considérer l'application de la théorie des perturbations au calcul approché des niveaux d'énergie. Nous suivrons la méthode usuelle de la théorie des perturbations des états stationnaires d'un système dégénéré : si nous numérotons les états du système non perturbé par les indices α', α''..., nous aurons une matrice de la forme $(\alpha' \mid V \mid \alpha'')$ pour représenter l'énergie perturbatrice V et nous négligerons tous les éléments α', α'' de cette matrice pour lesquels les états non perturbés α' et α'' ont deux énergies différentes. Les éléments restants formeront un certain nombre de petites matrices dont chacune se rapporte à un niveau du système non perturbé et possède un nombre de lignes et de colonnes égal au nombre d'états indépendants appartenants à ce niveau. Les valeurs propres de ces matrices seront alors, en première approximation, les variations des niveaux d'énergie dues à la perturbation.

Nous supposerons que dans nos états non perturbés, chacune des particules identiques a son « orbite » propre représentée par une fonction d'onde $(q_r \mid \alpha)$ dépendant seulement des coordonnées q_r de cette particule. Nous aurons n orbites en tout, une pour chaque particule ; nous les supposerons pour le moment toutes différentes et nous les numéroterons $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n$. La fonction d'onde représentant un état non perturbé du système total sera alors le produit

$$(12) \qquad (q_1|\alpha_1)(q_2|\alpha_2) \cdot \cdots \cdot (q_n|\alpha_N) = (q|\alpha)$$

que nous désignons par $(q|\alpha)$ en notation abrégée.

Si nous appliquons une permutation arbitraire P_a aux α, nous obtiendrons une autre fonction d'onde

$$(13) \qquad (q_1|\alpha_r)(q_2|\alpha_s) \cdot \cdots \cdot (q_n|\alpha_t) = (q|P_a\alpha)$$

représentant un autre état non perturbé avec la même énergie. Ainsi,

nous avons en tout $n!$ états non perturbés possédant cette même énergie, si nous supposons qu'il n'y a pas d'autres causes de dégénérescence. Les éléments de la matrice V, qui se rapportent à deux états de même énergie, sont par conséquent du type $(P_a\alpha|V|P_b\alpha)$, où P_a et P_b sont deux permutations des α, et forment une matrice avec n ! lignes et colonnes. Ce sont les valeurs propres de cette matrice qu'il nous faut calculer.

Il est nécessaire, dans la présente discussion, de distinguer entre deux sortes de permutations : celle des q et celle des α. La différence essentielle entre elles peut se voir le plus clairement de la manière suivante. Considérons de façon générale la permutation de deux indices, 2 et 3 par exemple. Elle peut être interprétée soit comme la transposition des objets numérotés 2 et 3, soit comme une transposition des objets situés aux places numérotées 2 et 3, ces deux opérations produisant en général des résultats tout à fait différents. La première de ces interprétations est celle dont nous nous sommes servis constamment aux paragraphes 2 et 3, les objets en questions étant les q. Une permutation, interprétée ainsi, peut être appliquée à une fonction arbitraire des q. Au contraire, une permutation interprétée de la deuxième manière a seulement un sens lorsqu'elle s'applique à une fonction des q pour laquelle chacune de ces variables q a une place bien déterminée et numérotée. Ce n'est pas le cas pour une fonction quelconque, mais c'est bien le cas pour toutes les n ! fonctions du type (13), où la place de chaque q est spécifiée par l'α correspondant. Toute permutation appliquée aux q occupant des places données produit alors le même résultat que la permutation inverse appliquée aux α.

Une permutation des q (au premier sens du mot) pouvant être appliquée à une fonction quelconque des q, peut être regardée comme une variable dynamique ordinaire. D'autre part, une permutation des places ou des x ne peut être considérée comme une variable dynamique que dans un sens très restreint, car elle a seulement un sens lorsqu'elle multiplie une des n ! fonctions d'onde (13), ou une combinaison linéaire de ces fonctions. Nous désignerons une telle permutation des α, considérée comme une variable dynamique en ce sens restreint, par le symbole P^α.

Nous pouvons former des fonctions algébriques des variables P^α ; ces fonctions seront encore des variables au même sens restreint. En particulier, nous pouvons former $\chi(P_a^\alpha)$, moyenne de tous les P^α

semblables à P_a^α. Cette grandeur est égale à $\chi(P_a)$, moyenne des permutations semblables des q, car la série totale de toutes les permutations d'un type donné est évidemment la même, que ces permutations soient appliquées aux objets q ou aux places α.

Etablissons arbitrairement une correspondance univoque entre les q et les α, telle qu'elle résulte automatiquement d'un numérotage simultané des q et des α à l'aide des nombres 1, 2, 3,..., n, comme dans (12). Nous pouvons alors, si nous avons une permutation quelconque des q, donner un sens à la même permutation des α. Le sens sera tel que

$$(q \mid \alpha) = (Pq \mid P\alpha).$$

Nous pouvons, dans cette équation, appliquer une permutation P_a aux deux membres, ce qui nous donne

$$(q \mid P_a\alpha) = (Pq \mid P_aP\alpha), \tag{14}$$

équation qui nous montre la connexion entre les permutations des q et celle des α, lorsqu'on les applique à la fonction d'onde (13).

La matrice $(P_a\alpha \mid V \mid P_b\alpha)$, qu'il nous faut étudier maintenant, peut être obtenue à partir de la matrice $(q' \mid V \mid q'')$ représentant la même variable dynamique V, à l'aide d'une transformation canonique dans laquelle les fonctions de transformation sont justement $(q \mid P_a\alpha)$, c'est-à-dire la fonction d'onde (13), et sa complexe conjuguée $(P_a\alpha \mid q)$, à condition que ces fonctions soient convenablement normalisées. Ainsi

$$(P_a\alpha \mid V \mid P_b\alpha) = \iint (P_a\alpha \mid q')dq'(q' \mid V \mid q'')dq''(q'' \mid P_b\alpha). \tag{15}$$

Nous avons aussi

$$(P_aP\alpha \mid V \mid P_bP\alpha) = \iint (P_aP\alpha \mid q')dq'(q' \mid V \mid q'')dq''(q'' \mid P_bP\alpha)$$
$$= \iint (P_aP\alpha \mid Pq')dq'(Pq' \mid V \mid Pq'')dq''(Pq'' \mid P_bP\alpha)$$

en appliquant la transformation P arbitraire aux variables d'intégration q' et q''. Cette expression se réduit avec l'aide de (14), à

$$(P_aP\alpha \mid V \mid P_bP\alpha) = \iint (P_a\alpha \mid q')dq'(Pq' \mid V \mid Pq'')dq''(q'' \mid P_b\alpha). \tag{16}$$

D'autre part, comme V est symétrique par rapport à toutes les particules, nous aurons, comme dans (6),

$$(q' \mid V \mid q'') = (Pq' \mid V \mid Pq'')$$

et, par suite, en comparant (15) et (16), nous obtenons

(17) $$(P_a\alpha \mid V \mid P_b\alpha) = (P_aP\alpha \mid V \mid P_bP\alpha).$$

Posons pour abréger $(P\alpha \mid V \mid \alpha) = V_P$, puis, faisons dans (17) $P = P_b^{-1}$; il vient

$$(P_a\alpha \mid V \mid P_b\alpha) = (P_aP_b^{-1}\alpha \mid V \mid \alpha) = V_{P_aP_b^{-1}}.$$

Ainsi l'élément général de la matrice $(P_a\alpha \mid V \mid P_b\alpha)$ dépend uniquement du produit $P_aP_b^{-1}$ et, parmi les $(n\,!)^2$ éléments qui la constituent, il n'y en aura donc que $n\,!$ distincts. On peut donc l'écrire sous la forme d'une somme de matrices $\sum_P V_PM_P$, le coefficient de chacun des V_P étant une matrice dont les éléments sont égaux à 0 ou à 1, ce dernier cas se présentant lorsque

$$(P_a\alpha \mid V \mid P_b\alpha) = V_P, \quad \text{c'est-à-dire} \quad P_aP_b^{-1} = P.$$

L'élément général de M_P s'écrira donc

$$(P_a\alpha \mid M_p \mid P_b\alpha) = \delta_{P_aP_b^{-1},\,P} = \delta_{P_a,PP_b}.$$

Multiplions cette matrice par une fonction d'onde quelconque $(q \mid P_b\alpha)$. Nous obtenons

$$\sum_{P_a} \delta_{PP_b,\,P_a}(q \mid P_a\alpha) = (q \mid PP_b\alpha).$$

M_P est donc précisément la matrice qui représente la variable P^α, c'est-à-dire la permutation P appliquée aux α. Ainsi la matrice $(P_a\alpha \mid V \mid P_b\alpha)$ est égale à la matrice représentant ΣV_PP^α, où la sommation est étendue aux $n\,!$ permutations P, et nous pouvons écrire

(18) $$V = \sum V_PP^\alpha.$$

Cette équation montre que l'énergie de perturbation V est égale à une fonction linéaire des variables de permutation P^α, avec les cofficients numériques V_P, qui sont les énergies d'échange. Bien entendu, cette formule n'est qu'approchée, car elle est valable seulement si l'on néglige les éléments de la matrice V qui se rapportent à deux niveaux

différents d'énergie du système non perturbé. Elle peut servir néanmoins à calculer les niveaux en première approximation ; à ce point de vue, elle est très commode, car l'expression $\Sigma V_P P^\alpha$ est facile à manier. Rappelons que cette expression n'est une variable dynamique qu'au sens restreint défini ci-dessus, mais ce sens est juste assez général pour que l'équation (18) soit valable si l'on néglige les éléments de la matrice V qui se rapportent à deux niveaux d'énergie différents du système non perturbé.

Le nombre des valeurs propres $N_{\chi'}$, que prend la fonction linéaire V des P^α, lorsque les χ ont chacun une valeur fixée χ', donne le nombre des niveaux d'énergie en lesquels se décompose, dans la série exclusive χ' un niveau quelconque du système non perturbé sous l'influence des énergies d'échange. Mais comme les P^α, considérés comme variables dynamiques ont exactement les mêmes propriétés générales que les permutations P, $N_{\chi'}$, est encore égal au nombre des valeurs propres de la fonction $\Sigma V_P P$, ou, plus généralement d'une fonction arbitraire des P. Or, nous avons vu à la fin du paragraphe 3, que le degré de dégénérescence essentielle d'un état de la série χ', quelle que soit la fonction perturbatrice symétrique entre toutes les particules, est, lui aussi, égal à ce nombre. Nous voyons donc qu'un niveau du système non perturbé donne naissance, dans la série χ', à $N_{\chi'}$ niveaux différents, constitués chacun par $N_{\chi'}$, états de même énergie.

Comme exemple d'application de (18), nous déterminerons l'énergie moyenne de tous les états provenant d'un état donné du système non perturbé appartenant à une série exclusive. Ceci nous oblige à calculer la valeur propre moyenne de V lorsque les χ ont des valeurs numériques déterminées χ'. Or, la valeur propre moyenne de P^α est égale à celle de $P^\alpha_a\, P^\alpha\, (P^\alpha_a)^{-1}$ pour P^α_a arbitraire [1] ; elle est donc égale à celle de $(n\,!)^{-1} \sum_a P^\alpha_a P^\alpha (P^\alpha_a)^{-1}$, qui est $\chi'(P^\alpha)$ ou $\chi'(P)$. Donc la valeur propre moyenne de V est $\Sigma V_P \chi'(P)$. Une méthode semblable pourrait servir à calculer la valeur propre moyenne de toute fonction de V : il est seulement nécessaire de remplacer chaque P^α par $\chi(P)$ pour effectuer la moyenne.

Il est aisé de modifier la théorie pour qu'elle s'applique au cas où

(1) Les valeurs propres d'une variable dynamique quelconque F ne changent pas si l'on effectue sur F une transformation arbitraire de la forme SFS^{-1}.

les orbites α_1, α_2, α_3..., du système non perturbé ne sont pas toutes différentes. Supposons par exemple que les orbites α_1, et α_2 soient identiques. La permutation P_{12}^α, qui transpose α_1 et α_2, doit être égale à l'unité. Seules des fonctions des P^α qui commutent avec P_{12}^α ont maintenant un sens. Mais ce sens suffit pour nous permettre de faire le même genre de raisonnement que tout à l'heure et d'obtenir un résultat de la même forme (18). Le terme de la somme (18) où intervient la permutation de P_{12}^α n'apparaît plus, car il pourrait être additionné au terme qui provient de la permutation identique P_1. Pour les autres termes, deux quelconques d'entre eux P_a^α et P_b^α auront le même coefficient si les permutations P_a^α et P_b^α peuvent dériver l'une de l'autre par échange de α_1 et α_2. Il en résulte que $\Sigma V_P P^\alpha$ commute avec P_{12}^α et a par conséquent un sens. La condition $P_{12}^\alpha = 1$ imposera des restrictions au sujet des valeurs numériques χ' possibles pour les χ et réduira le nombre des caractères.

5. *Application aux électrons.* — Nous allons appliquer maintenant la théorie précédente au cas où les particules identiques qui constituent nos systèmes sont des électrons. Les faits nouveaux dont il nous faudra tenir compte sont le pivotement des électrons et le principe d'exclusion de PAULI.

Ce dernier s'exprime en disant que, parmi toutes les séries exclusives d'états possibles, ce sont toujours et uniquement celles qui correspondent à des fonctions d'onde antisymétriques, qui sont réalisées dans la nature.

La théorie que nous venons de faire des séries d'états correspondant à des fonctions d'onde non antisymétriques, semble donc pratiquement inutile. Mais nous allons voir qu'il n'en est rien, à cause du pivotement des électrons.

Nous désignerons les trois coordonnées cartésiennes xyz du $r^{\text{ème}}$ électron par le symbole unique x_r. Le moment de pivotement et le moment magnétique de cet électron seront de la forme $\frac{1}{2} h \overrightarrow{\sigma_r}$ et $\frac{1}{2} \frac{eh}{mc} \overrightarrow{\sigma_r}$ où $\overrightarrow{\sigma_r}$ est un vecteur dont les composantes σ_{rx}, σ_{ry}, σ_{rz}, satisfont à

$$(19) \qquad \sigma_{rx}^2 = 1 \qquad \sigma_{rx}\sigma_{ry} = i\sigma_{rz} = - \sigma_{ry}\sigma_{rx}$$

et aux relations semblables obtenues par permutation circulaire des indices x, y, z. Nous prendrons x_r et σ_{rz} comme variables représentant le $r^{\text{ème}}$ électron dans la fonction d'onde que nous écrirons

$$\psi(x_1\sigma_1 x_2\sigma_2 \cdots x_n\sigma_n) = \psi(x\sigma)$$

en sous-entendant les indices z attachés aux σ.

Le principe d'exclusion exige que ψ soit antisymétrique par rapport aux x et des σ *pris ensemble*, c'est-à-dire : si l'on applique une même permutation aux x et aux σ en même temps, ψ doit rester invariable, ou changer de signe, suivant que la permutation est paire ou impaire. Par conséquent, les permutations, appliquées simultanément aux x et aux σ, ne produisent qu'un effet banal et il est tout à fait inutile de les envisager comme variables dynamiques. Nous pouvons cependant considérer des permutations P *appliquées aux x seuls* et leur appliquer notre théorie. Chacune de ces permutations est une constante du mouvement, si nous négligeons les forces (magnétiques) dues aux pivotements, de manière à rendre notre hamiltonien indépendant des variables de pivotement $\vec{\sigma}$. Nous pouvons alors introduire les χ, en fonction de ces P et affirmer qu'à toute série de valeurs numériques admissibles χ' des χ correspond une série exclusive d'états. Nous voyons ainsi que ces séries exclusives d'états existent pour les systèmes contenant plusieurs électrons, même si nous nous bornons à considérer seulement les états satisfaisant au principe d'exclusion. L'absence de transitions entre ces séries n'est évidemment qu'approchée dans le cas actuel car les χ ne sont constants que si nous négligeons les forces dues au pivotement. En fait, les transitions d'un état vers un autre appartenant à une série différente, posséderont une faible probabilité.

Comme ψ est antisymétrique, le résultat d'une permutation quelconque P appliquée aux x doit être égal ou égal et de signe contraire au résultat de la permutation inverse appliquée aux σ. Donc, si nous désignons par P^σ une permutation appliquée aux σ, considérée comme variable dynamique, nous aurons

$$P_r = \pm (P_r^\sigma)^{-1} \tag{20}$$

pour chacune des n ! permutations P_r. Donc, au lieu d'étudier les variables dynamiques P, nous pouvons obtenir les résultats que nous cherchons, c'est-à-dire les χ', en étudiant les variables P^σ. Celles-ci sont d'un maniement bien plus aisé, car les domaines des variables σ

de la fonction d'onde consistent seulement, pour chacune d'elles en deux points $+1$ et -1, qui sont les deux valeurs propres correspondant à chaque σ_z. Il en résulte qu'il y a moins de carctères χ' pour le groupe des permutations des variables que pour le groupe des permutations générales, car une fonction des variables $\sigma_1, \sigma_2 \ldots$, ne peut être antisymétrique par rapport à plus de deux de ces variables.

L'étude des variables dynamiques P^σ est rendue particulièrement facile par le fait que nous pouvons les exprimer en fonction algébrique des variables dynamiques $\vec{\sigma}$ elles-mêmes. Considérons la quantité

$$O_{12} = \frac{1}{2}\left\{ 1 + (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2) \right\}.$$

Avec l'aide de (19), nous trouvons immédiatement que

$$(21) \qquad (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2)^2 = (\sigma_{1x}\sigma_{2x} + \sigma_{1y}\sigma_{2y} + \sigma_{1z}\sigma_{2z})^2 = 3 - 2(\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2),$$

d'où

$$(22) \qquad O_{12}^2 = \frac{1}{4}\left\{ 1 + 2(\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2) + (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2)^2 \right\} = 1.$$

De même nous trouvons

$$O_{12}\sigma_{1x} = \frac{1}{2}\left\{ \sigma_{2x} - i\sigma_{1z}\sigma_{2y} + i\sigma_{1y}\sigma_{2z} + \sigma_{1x} \right\}$$

$$\sigma_{2x}O_{12} = \frac{1}{2}\left\{ \sigma_{1x} + i\sigma_{1y}\sigma_{2z} - i\sigma_{1z}\sigma_{2y} + \sigma_{2x} \right\}$$

d'où

$$O_{12}\sigma_{1x} = \sigma_{2x}O_{12},$$

σ_{1y} et σ_{2z} obéissent à des relations semblables, de sorte que nous avons

$$O_{12}\vec{\sigma}_1 = \vec{\sigma}_2 O_{12}$$

ou

$$O_{12}\vec{\sigma}_1 O_{12}^{-1} = \vec{\sigma}_2,$$

d'où, en tenant compte de (22)

$$O_{12}\vec{\sigma}_2 O_{12}^{-1} = \vec{\sigma}_1.$$

O_{12} satisfait donc précisément aux mêmes relations de commutabilité avec σ_1 et σ_2 que P_{12}^α, la permutation consistant en un échange

des variables de spin des électrons 1 et 2. Nous pouvons donc écrire

$$O_{12} = c\, P^{\sigma}_{12}$$

où c est un nombre. L'équation (22) montre que $c = \pm 1$. Pour déterminer laquelle de ces deux valeurs de c est la vraie, nous observerons que les valeurs caractéristiques de P^{σ}_{12} sont 1, 1, 1, −1, ceci correspondant au fait qu'il existe trois fonctions symétriques indépendantes et une antisymétrique $F(\sigma_{1z}, \sigma_{2z})$, des deux variables σ_{2z} et σ_{2z}, dont les domaines contiennent seulement deux points chacun (1). Il en résulte que la moyenne des valeurs caractéristiques de P^{σ}_{12} est $\frac{1}{2}$. D'autre part, la moyenne des valeurs caractéristiques de $(\vec{\sigma}_1, \vec{\sigma}_2)$ est évidemment zéro et par suite la moyenne des valeurs caractéristiques de O_{12} est $\frac{1}{2}$. Nous avons donc $c = +1$ et nous pouvons écrire

$$P^{\sigma}_{12} = \frac{1}{2}\left\{ 1 + (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2) \right\}.$$

On voit que toute permutation P^{σ} qui consiste en une simple transposition de deux électrons peut être exprimée en fonction algébrique des $\vec{\sigma}$. Toute autre permutation P^{σ} peut être exprimée en produit de transpositions et peut par conséquent être aussi exprimée en fonction des $\vec{\sigma}$. (20) nous permet alors d'exprimer les P en fonction algébrique des $\vec{\sigma}$ et d'éliminer les P^{σ} de la discussion. Nous avons

$$P_{12} = -\frac{1}{2}\left\{ 1 + (\vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2) \right\}. \tag{23}$$

en prenant dans (20) le signe — lorsque les permutations sont des transpositions.

La formule (23) permet commodément d'évaluer les caractères χ définissant les séries exclusives d'états stationnaires. Nous avons, par exemple, pour les permutations qui consistent en transpositions

$$\chi_{12} = \chi(P_{12}) = -\frac{1}{2}\left\{ 1 + \frac{2}{n(n-1)} \sum_{r<t} (\vec{\sigma}_r \cdot \vec{\sigma}_t) \right\}.$$

(1) Ceci est un résultat classique de la théorie des systèmes à deux électrons, dont les fonctions propres de spin sont les fonctions symétriques

$$\psi(1)\psi(1),\ \psi(-1)\psi(-1),\ \psi(1)\psi(-1) + (\psi - 1)\psi(1)$$

et la fonction antisymétrique

$$\psi(1)\psi(-1) - \psi(-1)\psi(1).$$

Si nous introduisons la variable s pour décrire la grandeur du moment d'impulsion de pivotement total $\frac{1}{2}\Sigma_r\overrightarrow{\sigma_r}$ en unités de h, par la formule analogue à (8)

$$s(s+1) = \left(\frac{1}{2}\Sigma_r\overrightarrow{\sigma_r} \cdot \frac{1}{2}\Sigma_t\overrightarrow{\sigma_t}\right),$$

nous avons

$$2\Sigma_{r<t}\left(\overrightarrow{\sigma_r} \cdot \overrightarrow{\sigma_t}\right) = \left(\Sigma_r\overrightarrow{\sigma_r} \cdot \Sigma_t\overrightarrow{\sigma_t}\right) - \Sigma_r\left(\overrightarrow{\sigma_r} \cdot \overrightarrow{\sigma_r}\right) = 4s(s+1) - 3n$$

d'où

$$(24) \qquad \chi_{12} = -\frac{1}{2}\left\{1 + \frac{4s(s+1) - 3n}{n(n-1)}\right\} = -\frac{n(n-4) + 4s(s+1)}{2n(n-1)}$$

χ_{12} est donc exprimable en fonction de la variable s et du nombre n des électrons. Tout autre χ pourrait être évalué de même sous forme d'une fonction de s et n seulement, car il n'existe aucune autre fonction symétrique de toutes les variables $\overrightarrow{\sigma}$ qui puisse intervenir. Nous obtenons donc, pour toute valeur propre s' de s, une série de valeurs numériques χ' des χ et, par conséquent, une série exclusive d'états. Les valeurs propres de s sont

$$\frac{1}{2}n \quad , \quad \frac{1}{2}n - 1 \quad , \quad \frac{1}{2}n - 2, \cdots$$

la série se terminant par $\frac{1}{2}$ ou 0.

Nous obtenons ainsi une preuve du théorème fondamental de la structure des multiplets : à tout état stationnaire de l'atome correspond une valeur numérique définie s' de s. Nous voyons d'autre part que la probabilité des transitions où s change est petite, de l'ordre de grandeur de l'interaction entre spins.

Le degré de dégénérescence des états qui font partie d'une série exclusive quelconque $s = s'$ doit être égal au nombre des fonctions propres indépendantes $F(\sigma_1, \sigma_2 ...)$ correspondant à la valeur caractéristique s' de la variable s. Ce nombre est justement $2s' + 1$; on le voit sans calcul détaillé en remarquant que toute composante cartésienne du moment d'impulsion total, $\frac{1}{2}\Sigma\,\sigma_{rz}$ par exemple, a les $2s' + 1$ valeurs propres

$$s' \quad , \quad s' - 1 \quad , \quad s' - 2, \quad \cdots \quad -$$

Si nous ne négligeons plus les interactions de pivotement, chaque niveau d'énergie dégénéré $(2s' + 1)$ fois se séparera en général en $2s' + 1$ niveaux non dégénérés différant légèrement les uns des autres. Ainsi la série exclusive d'états $s = s'$ devient un système de multiplets de multiplicité $2s' + 1$.

6. *Les niveaux d'énergie dans le cas des électrons.* — Appliquons la formule (18) au cas des électrons. Si nous supposons qu'ils n'agissent l'un sur l'autre que par des forces de COULOMB, la fonction perturbatrice consistera en un certain nombre de termes, dont chacun fait intervenir les coordonnées d'un ou de deux électrons au maximum, de sorte que toutes les énergies d'échange V_P s'annuleront, sauf celles qui se rapportent à la permutation identique P_1 et aux simples transpositions de deux orbites P^{α}_{rs}. (18) se réduit alors à

$$V = V_1 + \Sigma_{r<s} V_{rs} P^{\alpha}_{rs}$$

V_{rs} étant l'énergie d'échange des orbites r et s. Comme les P^{α} ont exactement les mêmes propriétés que les P, nous pouvons remplacer dans l'expression de V les P^{α} par les P sans changer ses valeurs propres, ce qui nous donne

$$V = V_1 + \Sigma_{r<s} V_{rs} P_{rs} \tag{25}$$

où le signe = doit être interprété maintenant comme indiquant l'égalité des valeurs propres des deux membres et non l'égalité complète des deux membres considérés comme variables dynamiques ou opérateurs.

Avec l'aide de (23), le résultat (25) peut être mis sous la forme plus suggestive

$$V = V_1 - \frac{1}{2} \Sigma_{r<s} V_{rs} \left\{ 1 + (\vec{\sigma}_r \cdot \vec{\sigma}_s) \right\}. \tag{26}$$

Cette équation montre que, pour calculer les énergies, les interactions d'échange dues à l'équivalence des électrons peuvent être remplacées par une énergie de perturbation constante $-\frac{1}{2} \Sigma_{r<s} V_{rs}$ et un couplage entre les spins, représenté par l'énergie $-\frac{1}{2} V_{rs} (\vec{\sigma}_r \vec{\sigma}_s)$ pour chaque paire d'électrons r, s. C'est ce couplage qui peut être considéré comme donnant naissance, par exemple, à la grande différence d'énergie entre les termes singulets et triplets de l'hélium. Le

nombre total des valeurs propres du second membre de (26) est 2^n, le facteur 2 provenant des deux déterminations possibles du vecteur spin de chacun des n électrons. Ces 2^n valeurs propres ne seront pas toutes différentes en général, car chacune apparaîtra un nombre de fois suffisant pour donner une représentation correcte de la multiplicité du terme correspondant.

Quand deux des orbites du système non perturbé, par exemple, les orbites 1 et 2 sont identiques, les seules valeurs propres des seconds membres de (25) et (26) qui seront en même temps valeurs propres de V, seront celles compatibles avec l'équation $P_{12} = 1$ ou $P^{\sigma}_{12} = -1$. Nous avons dans ce cas $V_{12} = 0$ et

$$V_{1z} = V_{2r} \quad (r = 3, 4, 5, \cdots)$$

équation qui nous indique que le second membre de (26) est symétrique en $\vec{\sigma}_1$ et $\vec{\sigma}_2$. Par conséquent, toute fonction propre $F(\sigma_{1z}, \sigma_{2z}, \sigma_{3z} \ldots)$ de ce second membre, considéré comme un opérateur, doit être symétrique ou antisymétrique en σ_{1z} et σ_{2z}. La condition $P^{\alpha}_{12} = -1$ montre maintenant que nous ne devons tenir compte que des fonctions antisymétriques représentant des états pour lesquels les spins $\vec{\sigma}_1$ et $\vec{\sigma}_2$ sont antiparallèles. Le nombre des valeurs propres utilisables de (26) est alors réduit par un facteur 4 car il n'existe qu'une fonction propre antisymétrique pour 3 symétriques. Le cas où plus de deux orbites sont identiques ne peut se produire avec des électrons.

III. — Une théorie des électrons et des protons

1. *Théorie des niveaux de rayons X.* — Considérons un atome lourd ayant par conséquent beaucoup d'électrons. Près du noyau ces électrons formeront un gaz presque saturé, obéissant à la statistique de FERMI. THOMAS et FERMI ont calculé le champ électrique au voisinage du noyau, en faisant l'hypothèse que les électrons sont distribués exactement comme dans un gaz saturé. Si nous en enlevons un, nous obtiendrons un ion, dont l'énergie sera égale à celle d'un niveau de rayons X.

Pour construire une théorie de ces niveaux, il faut d'abord montrer que la place vide restant après le départ d'un électron peut être décrite

par une fonction d'onde ordinaire (dans un espace tridimensionnel) exactement comme pour un électron réel. Il faut ensuite trouver l'équation de SCHRÖDINGER à laquelle obéit cette fonction d'onde. Dans le traitement mathématique du problème il suffit de considérer comme seuls états possibles les états qui sont occupés dans l'atome non ionisé, c'est-à-dire de considérer les états hyperboliques comme inexistants.

Désignons les états elliptiques par $\alpha_1, \alpha_2, \ldots \alpha_n$. A chacun de ces états correspondra une fonction d'onde $f_r\ (xyz\sigma_z)$.

Si maintenant nous considérons un atome plusieurs fois ionisé, tel qu'il ne possède plus que les u électrons occupant les états $r_1, r_2 \ldots r_u$, cet état peut être représenté par la fonction d'onde

$$f_{r_1}(1) f_{r_2}(2) \cdots f_{r_u}(u),$$

ou plutôt par la fonction antisymétrique

$$\sum \pm f_{r_1}(1) f_{r_2}(2) \cdots f_{r_u}(u),$$

la somme étant étendue à toutes les permutations des variables $1, 2 \ldots u$.

Un état quelconque de l'atome possédant u électrons présents peut être représenté par une fonction d'onde développable en une série de la forme

$$\psi = \sum_{r_1 r_2 \cdots r_u} a(r_1 r_2 \cdots r_u) f_{r_1}(1) f_{r_2}(2) \cdots f_{r_u}(u)$$

où les coefficients $(r_1, r_2 \ldots r_u)$ sont des fonctions antisymétriques de $r_1, r_2 \ldots r_u$,. On peut même considérer ces coefficients comme représentant l'état de l'atome. Si maintenant on a $u = n - 1$, on peut poser

$$a(r_1 r_2 \cdots r_u) = \pm b(r)$$

ou r est, parmi les indices $1, 2 \ldots n$, celui qui n'apparaît pas dans le premier membre, avec le signe $+$ ou $-$ suivant que la permutation $r_1, r_2 \ldots r_u$ est paire ou impaire.

Ainsi la fonction antisymétrique $a\ (r_1 r_2 \ldots r_u)$ des $n - 1$ variables $r_1 \ldots r_u$ est équivalente à une fonction $b(r)$ d'une seule variable. Il en résulte que l'état de l'atome à $n - 1$ électrons peut être représenté par une fonction d'onde des quatre variables x, y, z, σ seules,

$$\varphi = \sum b(r) f_r,$$

exactement comme s'il ne possédait qu'un électron.

Ce résultat peut être généralisé au cas de $n - 2$, $n - 3$ électrons. Dans ces divers cas, la fonction d'onde est équivalente à une fonction de 2, 3... groupes de 4 variables $xyz\sigma$. Quelle est maintenant l'équation d'onde à laquelle obéit la fonction φ ?

Pour la fonction $a(r_1 \dots r_u)$ on a

$$ih \frac{\partial}{\partial t} a(r_1 r_2 \cdots r_u) = \Sigma_{r_1' \dots r_u'} (r_1 \cdots r_u \mid H \mid r_1' r_2' \cdots r_u') a(r_1' r_2' \cdots r_u').$$

Dans le cas où il n'y a pas d'interaction entre les électrons, H est de la forme

$$H = \Sigma_s H(s)$$

où H (s) est l'énergie de l'électron s ; la somme est étendue à tous les électrons présents. Chaque $H(s)$ peut être représenté par une matrice $H_{r'}$. Il en résulte que dans l'équation (1), tous les $(r_1 r_2 \dots, \mid H \mid r_1' r_2' \dots)$ du second membre sont nuls, sauf ceux dont un seul des r' au plus est différent de r et, que dans ce cas, on a

$$(r_1 r_2 \cdots r_s \cdots \mid H \mid r_1 r_2 \cdots r_s' \cdots) = H_{r_s r_s'}.$$

Il faut aussi que r_s' soit différent de r_1, $r_2 \dots r_{s-1}$, $r_{s+1} \dots r_u$, sinon le terme s'évanouirait en raison de l'antisymétrie de $a(r_1' r_2' \dots r_u')$. Ainsi, quand $u = n - 1$, l'équation (1) se réduit à

$$ih \frac{\partial}{\partial t} a(r_1 r_2 r_u) = (r_1 r_2 r_u \mid H \mid r_1 r_2 r_u) a(r_1 r_2 \cdots)$$
$$+ \Sigma_s (r_1 r_2 \cdots r_u \mid H \mid r_1 \cdots r_{s-1} r' r_{s+1} \cdots r_u) a(r_1 \cdots r_{s-1} r r_{s+1} \cdots r_u),$$

où r est le numéro qui manque dans la série r_1, $r_2 \dots r_u$.

Ceci peut s'écrire

$$ih \frac{\partial}{\partial t} b(r) = (r_1 r_2 \cdots r_u \mid H \mid r_1 \cdots r_u) b(r) - \Sigma_s H_{r_s r} b(r_s)$$

avec le signe — car l'ordre de la permutation $(r_1 r_2 \dots r_{s-1} r r_{s+1} \dots r_u r_s)$ est opposé à l'ordre de $(r_1 r_2 \dots r_u r)$. On a

$$(r_1 r_2 \cdots r_u \mid H \mid r_1 r_2 \cdots r_u) = \Sigma_s H_{r_s r_s} = \text{const.} - H_{rr}.$$

Ainsi

$$(\alpha) \qquad ih \frac{\partial}{\partial t} b(r) = \text{const.}\ b(r) - \Sigma_{r'} H_{r'r} b(r').$$

L'opérateur, dans l'équation d'onde à laquelle satisfait b, est ainsi égal à une constante moins la matrice H transposée pour un seul électron. S'il y a une énergie d'interaction V entre chaque paire d'électrons,

on trouve, par un calcul analogue, qu'il y a dans l'opérateur de l'équation (α) des termes supplémentaires de la forme

$$\Sigma_s(V'_{rs,\, rs} - V'_{rs,\, sr})$$

la somme étant étendue à toutes les valeurs de s sauf r et r'.

Ainsi la place vide qui reste quand on a enlevé un électron peut toujours être représentée par une fonction qui satisfait à une équation d'onde, exactement comme s'il s'agissait d'un seul électron.

2. *Théorie relativiste de l'électron.* — Pour établir une théorie relativiste de l'électron, il faut commencer par utiliser l'hamiltonien relativiste de la théorie classique, qui est la valeur de W donné par l'équation

$$\left(\frac{W}{c} + \frac{c}{e} A_0\right)^2 - \left(\vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 - m^2c^2 = 0 \tag{1}$$

où A_0 et $\vec{A}$ sont les potentiels scalaire et vecteur.

En général, quand l'hamiltonien classique est donné par une équation

$$W - H = 0, \tag{2}$$

où H est une fonctions des q et p, on obtient l'équation d'onde de la théorie quantique en posant

$$W = ih\frac{\partial}{\partial t}, \quad p = -ih\frac{\partial}{\partial q}$$

dans le premier membre de (2) et en appliquant l'opérateur ainsi obtenu à la fonction d'onde ψ, ce qui nous donne

$$ih\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\left(q, -ih\frac{\partial}{\partial q}\right)\psi.$$

Si nous employons cette méthode pour l'équation (1) au lieu de (2), nous obtenons

$$\left\{\left(ih\frac{\partial}{\partial t} + \frac{e}{c}A_0\right)^2 - \left(-ih\,\mathrm{grad} + \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 - m^2c^2\right\}\psi = 0. \tag{2a}$$

Cette équation d'onde est en contradiction avec les principes généraux de la mécanique quantique ainsi que nous le verrons. GORDON et KLEIN ont essayé de l'utiliser en faisant l'hypothèse que la densité électrique est donnée au facteur $-e$ près par

$$\frac{1}{2mc^2}\left[ih\left(\frac{\partial\psi^*}{\partial t}\psi - \frac{\partial\psi}{\partial t}\psi^*\right) + 2eA_0\psi\psi^*\right] \tag{3}$$

au lieu de l'expression usuelle

$$\psi\psi^*. \tag{4}$$

L'expression (3) ne peut pas être exacte, parce qu'elle n'est pas toujours positive, comme devrait l'être une probabilité. Une telle expression doit avoir la forme (4), ou peut être la forme un peu plus générale $\psi_\alpha \psi_\alpha^* + \psi_\beta \psi_\beta^* + \ldots$, qui se présente quand la fonction d'onde a plusieurs composantes.

La densité doit ainsi être une fonction de ψ et ne doit pas contenir explicitement, $\frac{\partial\psi}{\partial t}$ comme l'expression (3). On peut en déduire que l'équation d'onde doit être linéaire par rapport à l'opérateur $\frac{\partial}{\partial t}$. En effet si cette équation n'est pas linéaire en $\frac{\partial}{\partial t}$, comme (1), cela signifie, que, si l'on se donne la valeur de ψ à l'instant $t = 0$, la valeur de $\frac{\partial\psi}{\partial t}$ à cet instant sera tout à fait arbitraire, et, par conséquent, la valeur de ψ à un instant ultérieur $t = \varepsilon$, le sera également. Or, la densité dépend de ψ seulement et non de $\frac{\partial\psi}{\partial t}$; si donc on se donne la densité pour $t = 0$, la densité pour $t = \varepsilon$ sera arbitraire. Ce résultat n'est pas conforme à la loi de conservation de l'électricité. *Par conséquent il faut que l'équation d'onde soit linéaire en* $\frac{\partial}{\partial t}$.

Cherchons une équation d'onde qui soit linéaire en $\frac{\partial}{\partial t}$ et approximativement équivalente à l'équation (2*a*).

Si nous prenons d'abord le cas où il n'y a pas de champ électromagnétique, nous devrons trouver un opérateur linéaire en $\frac{\partial}{\partial t}$, ou W, qui soit approximativement équivalent à

$$\frac{W^2}{c^2} - p_1^2 - p_2^2 - p_3^2 - m^2c^2. \tag{5}$$

La symétrie entre W et p, nécessaire à cause de la relativité, nous oblige à prendre un opérateur linéaire en p_1, p_2, p_3, donc ayant la forme

$$\frac{W}{c} + \alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3 + \beta, \tag{6}$$

où les α et β sont indépendants de W et des p. De plus, quand il n'y a pas de champ, les α et β doivent aussi être indépendants de x, y, z, t car tous les points de l'espace-temps sont équivalents.

Les α et β doivent donc être des variables dynamiques d'une espèce entièrement nouvelle. En effet, multiplions (6) par

$$\left(-\frac{W}{c} + \alpha_1 p_1 + \alpha_2 p_2 + \alpha_3 p_3 + \beta\right).$$

Le produit est identique à (5) si nous prenons

$$\alpha_r^2 = 1, \quad \alpha_r\alpha_s + \alpha_s\alpha_r = 0 \quad (r \neq s), \quad \beta^2 = m^2c^2, \quad \alpha_r\beta + \beta\alpha_r = 0 \quad (r, s = 1, 2, 3).$$

Avec ces conditions l'opérateur (6), appliqué à une fonction d'onde ψ, est équivalent à (5). Ces conditions peuvent s'écrire plus symétriquement

$$\alpha_\mu\alpha_\nu + \alpha_\nu\alpha_\mu = 2\delta_{\mu\nu} \quad (\mu, \nu = 1, 2, 3, 4)$$

si on pose $\beta = mc\alpha_4$.

Nous avons obtenu ainsi une équation d'onde dans le cas où il n'y a pas de champ extérieur. Pour généraliser au cas d'un champ arbitraire, il suffit de remplacer dans (6)

$$W \text{ par } W + eA_0$$
$$\text{et } \vec{p} \text{ par } \vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A}.$$

On obtient ainsi l'équation d'onde relativiste sous la forme

$$(7) \quad \left[\left(\frac{W}{c} + \frac{e}{c}A_0\right) + \alpha_1\left(p_1 + \frac{e}{c}A_1\right) + \alpha_2\left(p_2 + \frac{e}{c}A_2\right) + \alpha_3\left(p_3 + \frac{e}{c}A_3\right) + \alpha_4 mc\right]\psi = 0.$$

Cette équation n'est pas exactement équivalente à (4) lorsque le champ n'est pas nul en tout point ; les différences nous donnent le phénomène du spin, en accord avec les faits expérimentaux.

Si nous introduisons le symbole

$$H = -c\left[\frac{e}{c}A_0 + \alpha_1\left(p_1 + \frac{e}{c}A_1\right) + \alpha_2\left(p_2 + \frac{e}{c}A_2\right) + \alpha_3\left(p_3 + \frac{e}{c}A_3\right) + \alpha_4 mc\right]$$

de manière à ramener (7) à la forme

$$(W - H)\psi = 0,$$

H jouera le rôle d'hamiltonien dans les équations du mouvement. L'équation de mouvement est de la forme

$$ih\dot{\xi} = \xi H - H\xi$$

pour n'importe quelle variable dynamique ξ et même lorsque ξ est un des α. Nous trouvons un résultat intéressant si nous prenons pour ξ une des coordonnées x de l'électron. Nous avons

$$ih\dot{x}_1 = x_1H - Hx_1 = -c\alpha_1 ih$$

c'est-à-dire

$$\dot{x} = -c\alpha_1.$$

Or, $\dot{x}$ est une composante de la vitesse, donc la composante de la vitesse dans une direction donnée a toujours les valeurs propres $\pm c$, ce qui veut dire que, si l'on mesure cette composante, on trouvera toujours comme résultat $+c$ ou $-c$. Comment ceci s'accorde-t-il avec les faits expérimentaux ? Ce que l'on mesure dans les expériences ordinaires, c'est toujours la quantité de mouvement, ou bien la vitesse moyenne pendant un temps très long. Pour mesurer effectivement la vitesse, il faut connaître avec précision la position de l'électron à un instant donné, puis mesurer sa position un peu plus tard. Comme au premier instant on connaît la position exacte, on ne peut rien savoir de précis sur la quantité de mouvement. Pour chaque composante de la quantité de mouvement, toutes les valeurs sont possibles, de $-\infty$ jusqu'à $+\infty$, et elles ont la même probabilité. Il en résulte une probabilité égale à l'unité pour que la quantité de mouvement soit infiniment grande, ce qui veut dire que la vitesse est certainement égale à la vitesse de la lumière. Mathématiquement, si l'on a une solution de l'équation d'onde qui s'évanouit au temps $t = 0$ en chaque point excepté au point P, à l'instant suivant $t = \varepsilon$ (ε petit), la solution s'évanouira en chaque point excepté ceux qui sont à une distance $c\varepsilon$ de P.

Pour préciser le sens de l'équation d'onde (7) il faut exprimer les α par des matrices ; il est assez facile de construire des matrices satisfaisant aux conditions (6*a*). Nous partirons des matrices de PAULI

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \qquad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

qui satisfont aux équations

$$\sigma_r\sigma_s + \sigma_s\sigma_r = 2\delta_{rs}.$$

Il faut introduire trois autres matrices semblables ρ_1, ρ_2, ρ_3 qui aient les mêmes propriétés [1]

$$\rho_r\rho_s + \rho_s\rho_r = 2\delta_{rs},$$

mais qui soient indépendantes des σ et commutent avec ces dernières. Nous pouvons alors prendre

$$\alpha_1 = \rho_1\sigma_1, \quad \alpha_2 = \rho_1\sigma_2, \quad \alpha_3 = \rho_1\sigma_3, \quad \alpha_4 = \rho_3.$$

(1) Cf. P. A. M. DIRAC, *Proc. Roy. Soc.*, A, 117 (1928), p. 614.

Dans cette représentation σ_3 et ρ_3 sont diagonales, et ont les valeurs ± 1 comme éléments diagonaux. Les matrices auront donc quatre lignes et quatre colonnes correspondant respectivement aux valeurs

$$\rho_3 = 1, \sigma_3 = 1, \quad \rho_3 = 1, \sigma_3 = -1, \quad \rho_3 = -1, \sigma_3 = 1, \quad \rho_3 = -1, \sigma_3 = -1.$$

Il faut donc que la fonction d'onde ait quatre composantes, correspondant aux quatre lignes et colonnes des matrices.

Nous pouvons maintenant donner un sens au produit d'une fonction des α par un ψ. Quand la matrice $a_{\mu\nu}$ $(\mu\nu = 1, 2, 3, 4)$ est multipliée par ψ, le produit est formé des quatre composantes

$$\Sigma_\nu a_{\mu\nu}\psi_\nu \quad (\mu = 1, 2, 3, 4).$$

3. *Les états d'énergie négative et le proton.* — Le fait qu'il y a quatre composantes pour ψ est inattendu. L'électron a seulement deux états de spin indépendants, ce qui donnera lieu à deux composantes pour ψ, comme dans la première théorie de PAULI. Le fait qu'il y a 4 composantes nous donne deux fois plus de fonctions d'onde indépendantes c'est-à-dire deux fois plus d'états. La raison en est que l'hamiltonien relativiste d'où nous sommes partis, le W de l'équation (1), n'est pas défini de façon univoque. D'après cette équation W, ou plutôt $W + eA_0$, peut être positif, ou négatif. Cependant seules les valeurs positives ont un sens physique. La moitié de nos fonctions d'onde ψ correspondront donc à des états pour lesquels l'électron a une énergie négative. Il y a là une difficulté qui apparaît dans toutes les théories relativistes aussi bien dans la théorie classique, que dans la nôtre. Dans la théorie classique, elle n'est pas sérieuse, car toutes les variables dynamiques ne peuvent changer avec le temps que d'une manière continue. Donc, si $W + eA_0$ est initialement $\geqslant mc^2$, il le restera toujours et, par conséquent, nous pouvons simplement ne pas tenir compte du cas où $W + eA_0 \leqslant -mc^2$.

En mécanique quantique, au contraire, on ne peut pas en général séparer nettement une solution ψ de l'équation des ondes en une partie qui corresponde à une énergie cinétique positive et une autre, correspondant à une énergie cinétique négative. Même dans les cas spéciaux où cela est possible, par exemple dans le cas où le champ est constant, une perturbation peut produire une transition d'un état d'énergie positive à un état d'énergie négative. Nous

rencontrons donc ici une vraie difficulté. Pour la résoudre il faut que nous considérions d'un peu plus près la signification des états d'énergie négative.

Comment ces états pourraient-ils se présenter dans nos expériences ?

Prenons d'abord la théorie classique. A chaque trajectoire provenant de l'hamiltonien

$$F \equiv \left(\frac{W}{c} + \frac{e}{c}A_0\right)^2 - \left(\vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 - m^2c^2 = 0$$

correspond une trajectoire provenant de

$$F' \equiv \left(\frac{W'}{c} - \frac{e}{c}A_0\right)^2 - \left(\vec{p'} - \frac{e}{c}\vec{A}\right)^2 - m^2c^2 = 0.$$

En effet, si, dans les équations du mouvement

$$\frac{dp}{ds} = -\frac{\partial F}{dx}, \quad \frac{dx}{ds} = \frac{\partial F}{dp},$$

nous posons $p = -p'$, $W = -W'$ $s = -s'$, nous trouvons

$$\frac{dp'}{ds'} = -\frac{\partial F'}{\partial x'} \quad \frac{dx'}{ds'} = \frac{\partial F'}{\partial p'}.$$

Si $W + eA_0$ est négatif, $W - eA_0$ sera positif. Ainsi chaque trajectoire de F avec énergie négative est une trajectoire de F' avec énergie positive ; c'est-à-dire : le mouvement de l'électron quand son énergie est négative est identique à celui d'un électron d'énergie positive qui porte une charge $+e$ au lieu de $-e$.

Le même résultat se retrouve en mécanique quantique.

L'électron d'énergie négative se comportera à peu près comme un proton, mais il ne peut pas être exactement un proton, parce qu'un proton n'a certainement pas une énergie négative. Si l'électron d'énergie négative a une grande vitesse, il faut qu'il absorbe de l'énergie pour arriver au repos, et nous sommes sûrs que les protons n'ont pas cette propriété.

La connexion entre les électrons d'énergie négative et les protons doit être établie sur une base différente. Nous ferons l'hypothèse suivante : presque tous les états d'énergie négative dans le monde sont occupés ; ce sont les places vides qui constituent les protons.

D'après la théorie générale des niveaux de rayons X que nous avons établie au début de cette conférence, une de ces places vides se compor-

tera à peu près comme une vraie particule, et pourra être décrite par une fonction d'onde. Elle aura une énergie positive, car, pour la faire disparaître, il faudra y porter un électron d'énergie négative. Nous obtenons ainsi un proton d'énergie positive. Si nous négligeons l'interaction entre les électrons, la trajectoire de la place vide, sera la même que celle d'un seul électron d'énergie négative, et ainsi elle correspondra à une charge $+ e$.

Notre théorie nous conduit à admettre une densité d'électrons infiniment grande, mais tout à fait uniforme et régulière, donc inobservable. Les seuls choses accessibles à l'expérience sont les électrons d'énergie positive et les places vides dans la distribution d'électrons d'énergie négative.

Pour calculer le champ qui est produit par la distribution d'électrons il faut employer l'équation de MAXWELL

$$\mathit{div}\, \mathrm{E} = - 4\pi\rho$$

où ρ est la différence entre la densité électrique dans le monde réel et celle qui caractérise le monde dans son état normal (où toutes les places d'énergie négative sont occupées). Cette densité ρ s'obtiendra donc en attribuant une charge $- e$ à chaque électron d'énergie positive, et une charge $+ e$ à chaque place vide d'énergie négative. Quand un électron d'énergie positive tombe dans une des places vides d'énergie négative, il y a disparition d'un électron et d'un proton avec émission d'énergie électro-magnétique.

La question de savoir pourquoi les électrons et les protons ont des masses différentes, n'a pas encore été résolue. L'interaction entre les électrons, traitée suivant la méthode générale du début de cette conférence peut bien donner une dissymétrie entre les électrons et les protons, mais je crois qu'il sera nécessaire de perfectionner notre théorie de l'interaction avant qu'il ne soit possible de calculer avec précision le rapport des masses.

(Conférences faites à l'Institut Henri Poincaré le 13, 14, 19 et 20 décembre 1929).

La théorie des équations intégrales singulières et ses applications

PAR

TORSTEN CARLEMAN

I. — Exemples d'équations intégrales singulières

Nous dirons qu'une équation intégrale

$$(1) \qquad \varphi(x) - \lambda \int_a^b K(x, y)\,\varphi(y)dy = f(x)$$

est *singulière* si le noyau (ou le domaine d'intégration) devient infini de telle manière que l'un ou l'autre des théorèmes fondamentaux de FREDHOLM ne soit plus applicable à (1).

Parmi ces théorèmes nous rappellerons les suivants :

1) Il existe une solution φ et une seule, sauf pour certaines valeurs de λ (nombres caractéristiques) $\lambda_1, \lambda_2, \cdots \lambda_n, \cdots$ pour lesquelles l'équation homogène correspondante a un nombre fini de solutions linéairement indépendantes. Les nombres $\lambda_1, \lambda_2, \cdots \lambda_n, \cdots$ n'ont pas de point limite à distance finie.

2) La solution λ est une fonction méromorphe par rapport à λ dont les pôles appartiennent à la suite $\lambda_1, \lambda_2, \cdots \lambda_n \cdots$

FREDHOLM démontra ses théorèmes d'abord pour les noyaux $K(x, y)$ continus (bornés) puis, par un artifice remarquable pour certaines classes de noyaux admettant un noyau itéré $K^{(n)}(x, y)$ borné. Pour ces noyaux la suite des valeurs caractéristiques a un exposant de convergence fini. L'ensemble des équations intégrales régulières est

plus étendu encore. C'est ce qu'on vérifie sur l'exemple suivant

$$K(x, y) = \sum_{v=2}^{\infty} \frac{\sin vx \cdot \sin vy}{\log^2 v} \qquad 0 < {x \atop y} < \pi,$$

pour lequel l'équation intégrale correspondante est régulière bien que aucun des noyaux itérés ne soit borné.

Les théorèmes de FREDHOLM sont toujours applicables si

$$\int_a^b \int_a^b |K(x, y)|^2 dxdy$$

est convergente. Dans ce cas il convient de considérer des solutions à carré intégrable au sens de M. LESBESGUE. En s'inspirant de la notion de « Vollstetigkeit » introduite par M. HILBERT, M. F. RIESZ (1) a démontré que les théorèmes de FREDHOLM sont applicables à l'équation fonctionnelle

$$\varphi - \lambda S(\varphi) = f,$$

où $S(\varphi)$ est une transformation fonctionnelle linéaire qui jouit de la propriété suivante : $S(\varphi_n)$ $(n = 1, n \cdots)$ est un ensemble compact (2) si φ_n parcourt un ensemble borné ($|\varphi_n| <$ constante indépendante de n et de x). Comme corollaire on obtient le théorème suivant : le noyau $H(x, y). \omega(x, y)$ où $H(x, y)$ est une fonction continue régulière si l'intégrale

$$\int_{-(b-a)}^{b-a} |\omega(s)| ds$$

existe.

Passons maintenant à quelques exemples d'équations intégrales singulières.

1) *Equation singulière de M. Picard.*

$$\varphi(x) - \lambda \int_{-\infty}^{\infty} e^{-|x-y|} \varphi(y) dy = f(x).$$

L'équation homogène admet, comme le montre un calcul facile, les deux solutions $e^{\pm i\alpha x}$ si $\lambda = \frac{1 + \alpha^2}{2}$. Toute valeur de λ supérieure à $\frac{1}{2}$ est donc une valeur caractéristique.

(1) *Acta matematica*, t. XLI, 1918.

(2) Cela veut dire qu'on peut toujours extraire de $S(\varphi_n)$ une suite partielle uniformément convergente.

2) *Exemple de M. Goursat.*

$$\varphi(x) - \lambda \int_x^\infty \frac{(y-x)^n}{n!} \varphi(y)dy = f(x),$$

$e^{-\alpha x}$ est une fonction fondamentale correspondant à la valeur singulière $\lambda = \alpha^{n+1}$ pourvu que la partie réelle de α soit positive. Si l'on pose

$$f(x) = \sum A_v e^{-\alpha_v x},$$

on trouve la solution

$$\varphi(x, \lambda) = \sum \frac{A_v \alpha_v^{n+1}}{\alpha_v^{n+1} - \lambda} e^{-\alpha_v x}.$$

On constate aisément qu'il est possible de choisir les α_v de manière que $\varphi(x, \lambda)$ admette une ligne quelconque dans le plan des λ comme coupure essentielle.

3) *Equation de M. Weyl.*

$$\varphi(x) - \lambda \int_0^\infty \sin xy \, \varphi(y)dy = 0.$$

Il correspond aux valeurs $\lambda = \pm\sqrt{\frac{2}{\pi}}$ une infinité de fonctions fondamentales

$$\varphi(x) = \frac{x}{a^2 + x^2} \pm \sqrt{\frac{\pi}{2}} e^{-ax} \qquad a > 0.$$

Dans les trois cas traités le domaine d'intégration est infini. Cela n'implique rien d'essentiel. On peut, en effet, par un changement de variable, obtenir, dans tous les cas, une équation intégrale à domaine d'intégration fini.

Nous traiterons maintenant une équation intégrale singulière qui admet toutes les fonctions analytiques, régulières dans un domaine donné, comme fonctions fondamentales.

Nous partons de la formule

$$(2) \qquad \iint_D f(z)\overline{\Phi'(z)}d\sigma = -\frac{i}{2}\int_C f(z)\,\overline{\Phi(z)}dz,$$

où D est un domaine dans le plan des z entouré par une courbe simple

C suffisamment régulière. $d\sigma$ désigne l'élément de surface. $f(z)$ et $\Phi(z)$ sont des fonctions analytiques régulières dans D (contour compris). Posons dans (2) $\Phi(z) = \varphi(z, \zeta)$ où $\varphi(z, \zeta)$ est une fonction qui effectue une représentation conforme du domaine D sur le cercle de rayon autour de l'origine de telle manière qu'on ait $\varphi(\zeta, \zeta) = 0$; ζ étant un point intérieure de D. Il vient

$$(3) \quad \iint_D f(z)\overline{\Phi_z'(z, \zeta)}d\sigma = -\frac{i}{2}\int_C f(z)\frac{\varphi(z, \zeta)\overline{\varphi(z, \zeta)}}{\varphi(z, \zeta)}dz = -\frac{i}{2}\int_C \frac{f(z)}{\varphi(z, \zeta)}dz$$

$$= \pi \frac{f(\zeta)}{\left[\frac{\partial\varphi(z, \zeta)}{\partial z}\right]_{z=\zeta}}.$$

Si $\varphi(z)$ est une fonction particulière qui transforme D sur le cercle $|\varphi| \leqslant 1$, on peut écrire

$$\Phi = \varphi(z, \zeta) = \frac{\varphi(z) - \varphi(\zeta)}{1 - \varphi(z)\overline{\varphi(\zeta)}}.$$

On en déduit

$$\Phi'_z(z, \zeta) = \varphi'(z)\frac{(1 - \varphi(\zeta)\overline{\varphi(\zeta)})}{(1 - \varphi(z)\overline{\varphi(z)})^2}.$$

En portant cette expression dans la formule (3) il vient

$$(4) \quad f(\zeta) = \frac{1}{\pi}\iint_D \frac{\varphi'(\zeta)\overline{\varphi'(z)}}{(1 - \varphi(\zeta)\overline{\varphi(z)})^2} f(z)d\sigma.$$

Chaque fonction analytique régulière dans D (*contour compris*) *est donc fonction fondamentale pour le noyau hermitique*

$$(5) \quad \frac{\varphi'(\zeta)\overline{\varphi'(z)}}{(1 - \varphi(\zeta)\overline{\varphi(z)})^2},$$

correspondant à la valeur fondamentale $\frac{1}{\pi}$.

En effectuant la transformation

$$\varphi(\zeta) = x, \qquad \varphi(z) = y, \qquad (z = \omega(y)), \qquad f(\omega(x))\omega'(x) = F(x),$$

l'équation (4) prend la forme :

$$(6) \quad F(x) = \frac{1}{\pi}\iint_E \frac{1}{(1 - x\bar{y})^2}F(y)d\sigma,$$

où E est le cercle d'unité autour de l'origine. On démontre aisément

que le noyau $\frac{1}{(1 - x\bar{y})^2}$, ainsi que (5), sont des noyaux bornés au sens de M. HILBERT.

Une fonction complexe $g(x)$ continue (ou à carré intégrable) dans E peut d'une manière unique s'écrire comme une somme de deux fonctions $f(x) + h(x)$ où $f(x)$ est analytique et $h(x)$ orthogonale à toutes les fonctions holomorphes F dans E, c'est-à-dire $\int_E \overline{F(x)}\, h(x) d\sigma = 0$. Nous appellerons $f(x)$ *la partie analytique* de $g(x)$ dans E. En utilisant (6), on obtient pour $f(x)$ la formule

$$f(x) = \frac{1}{\pi}\iint_E \frac{1}{(1 - x\bar{y})^2}\, g(y) d\sigma.$$

De ce résultat on déduit aisément que :

a) l'équation (6) n'admet pas d'autres solutions que les fonctions holomorphes et

b) que $\frac{1}{\pi}$ est la seule valeur fondamentale du noyau $\frac{1}{(1 - x\bar{y})^2}$.

En utilisant un théorème connu sur les fonctions fondamentales correspondantes à la plus petite valeur fondamentale d'un noyau hermitique nous pouvons maintenant caractériser les fonctions analytiques par une propriété extrémale de la manière suivante :

Parmi toutes les fonctions complexes ayant l'intégrale $\iint_E |f|^2 d\sigma =$ *constante, les fonctions régulières et analytiques sont celles qui rendent maximum l'intégrale*

$$\iint_E \iint_E \frac{1}{(1 - x\bar{y})^2} f(x) f(y)\, d\sigma_x d\sigma_y.$$

Si l'on connaît la solution générale d'une équation intégrale particulière à noyau singulier $G(x, y)$, on peut, par le procédé suivant, résoudre l'équation plus générale

$$\varphi(x) - \lambda \int_a^b [G(x, y) + H(x, y)]\varphi(y) dy = f(x), \tag{7}$$

pourvu que $H(x, y)$ satisfasse à certaines conditions de régularité.

Nous déterminons d'abord les fonctions $\Omega(x, y|\lambda)$ et $F(x)$ par les équations

$$(8) \qquad \Omega(x, y) \mid \lambda) - \lambda \int_a^b G(x, s)\Omega(s, y \mid \lambda)ds = H(x, y),$$

$$(9) \qquad F(x) - \lambda \int_a^b G(x, y)\, F(y)dy = = f(x).$$

Si l'on remplace dans (7) $H(x, y)$ et $f(x)$ par les premiers membres des équations (8) et (9) il vient par un calcul facile

$$(10) \qquad P(x) - \lambda \int_a^b G(x, y)\, P(y)dy = 0,$$

où

$$P(x) = \varphi(x) - \lambda \int_a^b \Omega(x, y \mid \lambda)\, \varphi(y)dy - F(x).$$

Si l'équation homogène (10) n'a pas d'autre solution que $P(x) = 0$, il s'ensuit la nouvelle équation intégrale

$$\varphi(x) - \lambda \int_a^b \Omega(x, y \mid \lambda)\, \varphi(y)dz = F(x),$$

qui est résoluble par la méthode de FREDHOLM dans des cas étendus. C'est en utilisant cette méthode que j'ai résolu l'équation intégrale singulière qu'on rencontre en cherchant à résoudre le problème de DIRICHLET pour un contour anguleux par un potentiel du double couche [1].

II. — Théorie des équations intégrales à noyau hermitique

Le sujet principal de mes conférences est l'étude des équations intégrales à noyaux hermitiques [2] ou, ce qui revient au même, l'étude des formes hermitiques à une infinité de variables. C'est M. HILBERT qui a créé la théorie importante qu'on possède aujourd'hui sur cette question. Les recherches de M. HILBERT ont été poursuivies par

(1) Voir T. CARLEMAN, *Über das Neumann-Poincarésche Problem für ein Gebiet mit Ecken.* Diss. Upsala 1916 ; E. HOLMGREN, Sur les recherches de M. Carleman relatives aux fonctions harmoniques, *Bull. des sciences mathématiques*, 1917.

(2) Nous dirons que le noyau $K(x,y)$ est hermétique si la relation $K(x, y) = \overline{K(y, x)}$ est remplie.

plusieurs auteurs parmi lesquels nous mentionnerons MM. WEYL, HELLINGER, TOEPLITZ, PLANCHEREL, F. RIESZ [1].

Traduites dans le langage de la théorie des équations intégrales les hypothèses que fait M. HILBERT, sont les suivantes :

I $$\int_a^b \mathrm{K}|(x, y)|^2 dy \quad \text{existe en général,}$$

II $$\left|\int_a^b\int_a^b \mathrm{K}(x,y)\, u(x)u(y)dxdy\right| \leqslant k^2 \int_a^b |u(x)|^2 dx,$$

k étant une constante indépendante de $u(x)$.

Pour élargir le domaine d'application de la théorie d'HILBERT, j'ai entrepris, dans un travail intitulé : « Sur les équations intégrales singulières à noyau réel et symétrique [2] » et publié en 1923, une étude de l'équation intégrale sous la seule hypothèse I. Dans une conférence devant le sixième congrès mathématique scandinave à Copenhague j'ai ajouté certains compléments que j'espère de pouvoir développer plus systématiquement.

Dans ces dernières années l'intérêt de la question qui nous occupe a considérablement augmenté. C'est, en effet, un instrument mathématique indispensable pour le développement de la mécanique moderne créé par MM. de BROGLIE, HEISENBERG et SRÖDINGER.

Etude de l'équation intégrale $\varphi(x) - \lambda \int_a^b \mathrm{K}(x, y)\varphi(y)dy = f(x)$, *pour les valeurs non réelles de* λ.

Soit $\mathrm{K}(x, y)$ une fonction mesurable, définie dans le domaine $a \leqslant {x \atop y} \leqslant b$, et satisfaisant à la relation $\mathrm{K}(x, y) = \overline{\mathrm{K}(x, y)}$. Supposons en outre que l'intégrale

$$k(x)^2 = \int_b^a |\mathrm{K}(x, y)|^2 dy$$

existe presque partout. Dans le cas général $\int_{\mathrm{E}_n} k(x)^2 dx$ n'est pas convergente. Or, on peut toujours trouver une suite d'ensembles E_1,

(1) Pour la littérature il convient de consulter l'article de MM. HELLINGER et TOEPLITZ dans l'*Encyclopädie der Mathematischen Wissenschaften*, 1928. Il y a lieu de citer aussi les ouvrages plus récents suivants : A. WINTNER, *Spektraltheorie der unendlichen Matrizen*, Leipzig, 1929 ; et J. v. NEUMANN, Allg. Eigenwertheorie Hermitescher Funktionaloperatoren, *Math. Ann.*, 1930.

(2) *Upsala universitets årsskrift*, 1923. Pour abréger, nous désignerons ce travail par *E. S.*

$E_2, \cdots E_n \cdots$ pour lesquels $\int_{E_n} k(x)^2 dx$ existe et qui satisfassent aux conditions

$$E_1 \leqslant E_2 \leqslant E_3 \cdots \leqslant E_n \leqslant \cdots,$$

$$\lim_{n \to \infty} [\text{mesure de } E_n] = b - a.$$

Pour voir qu'il en est bien ainsi, il suffit de considérer les ensembles E_n pour lesquelles $k(x) \leqslant n$. Considérons maintenant une fonction $K_n(x, y)$ égale à $K(x, y)$ si x ou y appartient à E_n et égale à un noyau hermitique arbitraire à carré intégrable si x et y n'appartient pas à E_n. Nous appellerons $K_n(x, y)$ la *réduite généralisée* de $K(x, y)$. On voit que l'intégrale

$$\int_a^b \int_a^b |K_n(x, y)|^2 dx dy$$

existe [1].

Soit l'équation intégrale

(11) $$\varphi(x) - \lambda \int_a^b K(x, y)\, \varphi(y) dy = f(x),$$

où $\lambda = \alpha + i\beta$, $\beta \neq 0$. Nous ne considérons que des fonctions $f(x)$ et $\varphi(x)$ à carré intégrable. Introduisons d'abord les solutions $\varphi_n(x)$ des équations intégrales

(12) $$\varphi_n(x) - \lambda \int_a^b K_n(x, y)\, \varphi_n(y) dy = f(x) \qquad (n = 1, 2, \cdots).$$

En multipliant par $\overline{\varphi_n(x)}$ et en intégrant, on obtient

$$\frac{1}{\lambda} \int_a^b \overline{\varphi_n(x)}(\varphi_n(x) - f(x)) dx = \int_a^b \int_a^b K_n(x, y) \overline{\varphi_n(x)}\, \varphi_n(y) dx dy.$$

Le second membre étant réel, on en déduit

(13) $$\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\bar{\lambda}}\right) \int_a^b |\varphi_n(x)|^2 dx = \frac{1}{\bar{\lambda}} \int_a^b \overline{\varphi_n} f dx - \frac{1}{\lambda} \int_a^b \varphi_n \bar{f} dx.$$

(1) On peut aussi considérer des réduites plus générales définies par la condition : $\lim_{n \to \infty} \int_a^b |K(x, y)) - K_n(x, y)|^2 dy = 0$ pour presque toutes les valeurs de x dans (a, b).

C'est une relation tout à fait indépendante du noyau. En appliquant l'inégalité de SCHWARZ on trouve

$$\left(\frac{1}{\bar{\lambda}} - \frac{1}{\lambda}\right)\int_a^b |\varphi_n(x)|^2 dx \leqslant \frac{2}{|\lambda|}\sqrt{\int_a^b |\varphi_n(x)|^2 dx \int_a^b |f(x)|^2 dx},$$

d'où l'on conclut

(14) $$\int_a^b |\varphi_n(x)|^2 dx < \frac{4|\lambda|^2}{|\lambda - \bar{\lambda}|^2}\int_a^b |f(x)|^2 dx.$$

Les intégrales $\int_a^b |\varphi_n(x)|^2 dx$ sont donc bornées dans leur ensemble.

Nous avons maintenant besoin de quelques notions introduites par M. F. RIESZ dans son Mémoire : Über Systeme integrierbarer Funktionen (*Math. Ann.* 1910). Soit

(15) $$f_1(x),\ f_2(x),\ \cdots\ f_n(x)\ \cdots$$

une suite de fonctions à carré intégrable telles que

(16) $$\int_a^b |f_v(x)|^2 dx \leqslant \mathrm{M},$$

où M est une constante indépendante de v.

Nous dirons que $f_v(x)$ *converge faiblement* vers une fonction $f(x)$ à carré intégrable si

$$\lim_{v \to \infty} \int_a^x f_v(x) dx = \int_a^x f(x) dx, \qquad a < x < b.$$

et que $f_v(x)$ *converge fortement* vers $f(x)$ si

$$\lim_{v \to \infty} \int_a^b |f(x) - f_v(x)|^2 dx = 0.$$

Citons les théorèmes suivants dûs à M. F. RIESZ.

I. De chaque ensemble $f_v(x)$ satisfaisant à la condition (16) on peut toujours extraire une suite partielle qui soit faiblement convergente.

II. Si $f_v(x)$ converge faiblement vers $f(x)$, on a

(17) $$\overline{\lim_{v \to \infty}} \int_a^b |f_v(x)|^2 dx \geqslant \int_a^b |f(x)|^2 dx,$$

(18) $$\lim_{v \to \infty} \int_a^b f_v(x)\, g(x) dx = \int_a^b f(x)\, g(x) dx,$$

$g(x)$ étant une fonction à carré intégrable.

III. Si $f_v(x)$ converge faiblement vers $f(x)$ tandis que $g_v(x)$ tend fortement vers $g(x)$, on a

$$\lim_{v \to \infty} \int_a^b f_v(x) g_v(x) dx = \int_a^b f(x) g(x) dx.$$

IV. Si une suite $f_v(x)$ faiblement convergente vers $f(x)$ converge (en sens ordinaire) presque partout vers une fonction $F(x)$ on a presque partout $f(x) = F(x)$.

Revenons maintenant aux fonctions $\varphi_n(x)$ introduites à la page 408. A cause de la condition (14), on peut trouver une suite n_v telle que $\varphi_{n_v}(x)$ converge faiblement vers une fonction $\varphi(x)$ à carré intégrable. En vertu du théorème II on a pour presque toutes les valeurs de x dans (a, b) (plus précisément pour les valeurs de x appartenant à $E = \lim E_n$) :

$$\lim_{v \to \infty} \int_a^b k_{n_v}(x, y) \varphi_{n_v}((y) dy = \int_a^b k(x, y) \varphi(y) dy.$$

En tenant compte de (12) il s'ensuit que $f_{n_v}(x)$ converge presque partout. En posant dans (12) $n = n_v$ et en faisant $v \to \infty$, on trouve donc en vertu du théorème IV que $\lim\limits_{v \to \infty} f_n(x) = \varphi(x)$ est une solution [1] de (11). Il est facile de voir qu'on peut choisir les nombres n_v de manière que $\lim \varphi_{n_v}(x)$ existe presque partout pour toutes les fonctions $f(x)$ à carré intégrable. On obtient ainsi une fonctionnelle $T(f, \lambda)$ solution de l'équation

$$T_x(f, \lambda) - \lambda \int_a^b k(x, y)\, T_y(f, \lambda) dy = f(x).$$

Si l'on introduit le symbole

$$D(\varphi, f ; \lambda) = \frac{1}{\lambda\bar{\lambda}} \int_a^b |\varphi|^2 dx + \frac{1}{\lambda - \bar{\lambda}} \left[\frac{1}{\lambda} \int_a^b \bar{\varphi} f dx - \frac{1}{\bar{\lambda}} \int_a^b \varphi \bar{f} dx \right],$$

nous pouvons écrire la relation (13) sous la forme

$$D(\varphi_n, f ; \lambda) = 0.$$

Par un passage à la limite il vient

$$(19) \qquad D(F(f, \lambda), f ; \lambda) \leqslant 0.$$

(1) Nous dirons que $\varphi(x)$ est solution de (11) si cette équation est vérifiée pour presque toutes les valeurs de x dans (a, b).

Il convient de considérer en même temps les équations associées

(20) $$\psi(x) - \lambda \int_a^b K(y, x)\psi(y)dy = g(x),$$

(21) $$\psi_n(x) - \lambda \int_a^b K_n(y, x)\psi_n(y)dy = g(x).$$

Nous pouvons choisir les n_ν de telle manière que $\varphi_{n_\nu}(x)$ et $\psi_{n_\nu}(x)$ convergent simultanément vers des solutions $\varphi(x) = T(f, \lambda)$ et $\psi(x) = T'(g, \lambda)$ de (11) et de (20) et cela pour toutes les fonctions $f(x)$ et $g(y)$ à carré intégrable et même pour toutes les valeurs non réelles de λ. Des formules (12) et (21) on déduit

$$\int_a^b f(x)\psi_n(x)dx = \int_a^b g(x)\varphi_n(x)dx.$$

Par un passage à la limite il vient

(22) $$\int_a^b fT'(y, \lambda)dx = \int_a^b gT(f, \lambda)dx,$$

formule fondamentale pour l'étude qui suivra.

Si, au lieu de la fonction φ, on introduit une nouvelle fonction u par la transformation

$$\varphi = \frac{\bar{\lambda}}{\bar{\lambda} - \lambda}(f + u),$$

l'expression $D(\varphi, f\,; \lambda)$ prend la forme simple suivante

$$D(\varphi, f\,; \lambda) = \frac{1}{|\lambda - \bar{\lambda}|^2}\left[\int_a^b u\bar{u}dx - \int_a^b f\bar{f}dx\right].$$

En désignant par $u(f)$ la fonctionnelle qui correspond à $T(f)$, nous pouvons donc remplacer l'inégalité (19) par

(23) $$\int_a^b |u(f)|^2dx \leq \int_a^b |f|^2dx.$$

Pour que le signe d'égalité ait lieu dans cette formule il faut et il suffit que $\varphi_{n_\nu}(x)$ converge fortement vers sa limite.

Résumé : Pour λ *non réel l'équation* (11) *admet au moins une solution à carré intégrable. De chaque suite de réduites* $K_n(x, y)$ *on peut extraire une suite partielle* $K_{n_\nu}(x, y)$ *telle que les solutions* $\varphi_{n_\nu}(x)$ *et* $\psi_{n_\nu}(x)$ *de*

(12) *et* (21) *tendent vers des solutions bien déterminées* $\varphi(x) = \mathrm{T}(f, \lambda)$, $\psi(x) = \mathrm{T}'(g, \lambda)$ *de* (11) *et* (20) *et cela pour toutes les fonctions* f *et* g *à carré intégrable et pour toutes les valeurs non réelles de* λ.

Les fonctionnelles φ *et* ψ *satisfont à certaines relations qui, moyennant les transformations*

$$\varphi = \frac{\bar{\lambda}}{\bar{\lambda} - \lambda}(f + u), \qquad \psi = \frac{\bar{\lambda}}{\bar{\lambda} - \lambda}(g + v),$$

peuvent s'écrire :

$$\int_a^b |u|^2 dx \leqslant \int_a^b |f|^2 dx, \qquad \int_a^b |v|^2 dx \leqslant \int_a^b |g|^2 dx,$$

$$\int_a^b ugdx = \int_a^b vfdx. \tag{24}$$

Il est bien connu que l'équation intégrale (11) ne possède qu'une seule solution à carré intégrable pour $\mathrm{I}[\lambda] \neq 0$ (1), si $\mathrm{K}(x, y)$ est un noyau borné (au sens de MM. HILBERT et WEYL). L'exemple suivant montre qu'il n'est pas toujours ainsi pour les noyaux plus généraux que nous considérons ici. Définissons, comme suit, un système de fonctions ψ_1, $\psi_2, \cdots, \psi_n, \cdots$ orthogonales et normales dans l'intervalle (0,1) (2).

$$\psi_0(x) = 1 \quad \text{pour} \quad 0 \leqslant x \leqslant 1,$$

$$\psi_1(x) = \begin{cases} -1 & \text{pour} \quad 0 \leqslant x < \frac{1}{2}, \\ 1 & \text{»} \quad \frac{1}{2} \leqslant x \leqslant 1, \end{cases}$$

. . . .

$$\psi_n(x) = \begin{cases} 0 & \text{pour} \quad 0 \leqslant x < 1 - \frac{1}{2^{n-1}}, \\ -2^{\frac{n-1}{2}} & \text{»} \quad 1 - \frac{1}{2^{n-1}} \leqslant x < 1 - \frac{1}{2^n}, \\ 2^{\frac{n-1}{2}} & \text{»} \quad 1 - \frac{1}{2^n} \leqslant x \leqslant 1. \end{cases}$$

(1) $\mathrm{I}[\lambda]$ = partie imaginaire de λ.

(2) Ce système de fonctions orthogonales a été introduit par M. HAAR. (Cf. PLANCHEREL *Ann. de l'Ecole Normale*, 1914, p. 244).

L'équation intégrale

$$\varphi(x) - \lambda \int_0^1 K(x, y)\, \varphi(y) dy = 0,$$

où

$$K(x, y) = \sum_{p=0}^{\infty} a_p \psi_p(x) \psi_p(y),$$

admet certainement pour $\lambda = i$ une solution $\varphi(x)$ telle que

$$\int_a^b |\varphi(x)|^2 dx \neq 0$$

si la série

$$\sum \frac{2^v}{1 + a_v^2}$$

converge (1).

Il convient de classer les noyaux considérés *en deux classes I et II* suivant que l'équation homogène

$$\varphi(x) - \lambda \int_a^b K(x, y)\, \varphi(y) dy = 0,$$

n'admet pas ou admet de solution non nulle à carré intégrable lorsque λ n'est pas réel. Il est facile de voir que la classe I est plus étendue que la classe des noyaux bornés d'HILBERT. Nous verrons plus loin qu'un grand nombre de propriétés des noyaux bornés subsistent pour les noyaux de la classe I.

Ecrivons pour abréger

$$\int_a^b K(x, y)\, \varphi(y) dy = S(\varphi), \qquad \int_a^b K(y, x)\, \psi(y) dy = S'(\psi).$$

Nous pouvons démontrer le théorème suivant :

Si les équations

(25) $$\varphi - \lambda S(\varphi) = 0,$$

(26) $$\psi - \lambda S'(\psi) = 0,$$

n'ont pas de solution non nulle pour une valeur particulière

$$\lambda = \lambda^* = \alpha^* + i\beta^* (\beta^* \neq 0)$$

(1) Pour la démonstration, je renvois à *E. S.*, pp. 62-66.

il en est de même pour toutes les valeurs non réelles de λ. De l'équation (25) on peut déduire les relations

$$\varphi - \lambda^* S(\varphi) = \left(1 - \frac{\lambda^*}{\lambda}\right)\varphi,$$

$$\bar{\varphi} - \lambda^* S'(\bar{\varphi}) = \left(1 - \frac{\lambda^*}{\bar{\lambda}}\right)\bar{\varphi}.$$

On a donc, en tenant compte des hypothèses du théorème :

$$\varphi = T\left(\left(1 - \frac{\lambda^*}{\lambda}\right)\varphi\,;\lambda^*\right), \quad \bar{\varphi} = T\left(\left(1 - \frac{\lambda^*}{\bar{\lambda}}\right)\bar{\varphi}\,;\lambda^*\right).$$

En appliquant la formule (22) il vient

$$\left(1 - \frac{\lambda^*}{\bar{\lambda}}\right)\int_a^b \varphi\bar{\varphi}dx = \left(1 - \frac{\lambda^*}{\lambda}\right)\int_a^b \varphi\bar{\varphi}dx,$$

d'où l'on conclut, si $\lambda \neq \bar{\lambda}$, que

$$\int_a^b |\varphi|^2 dx = 0. \qquad \text{c. q. f. d.}$$

Par un raisonnement analogue, on obtient le théorème suivant : *L'équation* (25) *admet le même nombre de solutions à carré intégrable pour toutes les valeurs de* λ *situées du même côté de l'axe réel.*

Signalons enfin que les noyaux de la classe I sont caractérisés par la propriété suivante : *Soit* D *l'ensemble des fonctions* f *telles que* $S(f)$ *soit aussi à carré intégrale, et* $\overline{D}$ *l'ensemble des fonctions conjuguées de* D. *La condition nécessaire et suffisante pour que* $K(x, y)$ *appartienne à la classe I est que la relation*

$$\int_a^b f S'(g)dx = \int_a^b g S(f)dx,$$

ait lieu chaque fois que f *appartient à* D *et* g *à* $\overline{D}$.

Les fonctions spectrales d'un noyau hermitique.

Soit $K_1(x, y)$, $K_2(x, y) \cdots$, $K_n(x, y), \cdots$ une suite de réduites généralisées du noyau $K(x, y)$ telle que la solution de l'équation

$$(27) \qquad \varphi_n(x) - \lambda\int_a^b K_n(x, y)\,\varphi_n(y)dy = f(x),$$

tende presque partout vers une limite $\varphi(x) = T(f(x))$ pour chaque fonction $f(x)$ à carré intégrable et pour chaque valeur non réelle de λ.

On constate que, dans ce cas, la solution de l'équation associée tend aussi vers une limite $\psi(x) = F'(g(x))$, et qu'on a

$$\int_a^b T(f)g\,dx = \int_a^b fT'(g)dx.$$

Nous allons maintenant introduire la *fonction spectrale* $\theta(x, y|\lambda)$ qui correspond à la suite $k_1, k_2, \cdots, k_n, \cdots$ Désignons le système orthogonal et normal de fonctions fondamentales qui appartiennent au noyau $K_n(x, y)$ par $\varphi_{n,p}(x)$ $(p = 1, 2, \cdots)$ et les valeurs fondamentales correspondantes par $\lambda_{n,p}$, et introduisons la fonction $\theta_n(x, y|\lambda)$, définie par les relations

$$\theta_n(x, y|\lambda) = \sum_{0<\lambda_{n,p}<\lambda} \varphi_{n,p}(x)\overline{\varphi_{n,p}(y)}, \qquad \text{pour } \lambda > 0,$$

$$\theta_n(x, y|\lambda) = -\sum_{\lambda\leqslant\lambda_{n,p}<0} \varphi_{n,p}(x)\overline{\varphi_{n,p}(y)} \qquad \text{pour } \lambda < 0,$$

$$\theta_n(x, y|0) = 0.$$

Considérons les intégrales

$$I_n = \int_a^b\int_a^b \theta_n(x, y|\lambda)h(x)\overline{h(y)}dxdy,$$

où $h(x)$ est une fonction à carré intégrable. La variation de cette fonction de λ dans l'intervalle $\alpha \leqslant \lambda \leqslant \beta$ est évidemment inférieure à

$$\sum_{\alpha\leqslant\lambda_{n,p}\leqslant\beta} \left|\int_a^b \varphi_{n,p}(x)\,h(x)dx\right|^2 \leqslant \int_a^b |h(x)|^2dx.$$

D'après un théorème de M. HELLY (Wien. Sitzungsberichte, 1912) on peut donc trouver une suite d'indices n_ν telle que I_{n_ν} tende vers une fonction limite $I(\lambda)$ bien déterminée et à variation bornée, inférieure à $\int_a^b |h(x)|^2dx$. On démontre aisément que la suite n_ν peut être choisie de telle manière que la convergence ait lieu pour toutes les fonctions $h(x)$ à carré intégrable.

Si x et y appartiennent à E ($E = \lim E_\nu$), on a, pour n suffisamment grand

$$\theta_n(x, y|\lambda) = \int_0^\lambda \lambda^2 d_\lambda \int_a^b\int_a^b K(x, s)\theta_n(s, t|\lambda)\overline{K(y, t)}dsdt.$$

On en déduit que $\theta_n(x, y|\lambda)$ tend vers une limite $\theta(x, y|\lambda)$ bien déterminée si x et y appartiennent à E.

Désignons par $\Delta\theta(x, y|\lambda)$ la différence $\theta(x, y|\lambda + \Delta\lambda) - \theta(x, y|\lambda)$. On a

$$\int_a^b |\Delta\theta_n(x, y|\lambda)|^2 dy = \Delta\theta_n(x, x|\lambda).$$

Il s'ensuit que

$$f_{n_\nu}(x) = \int_a^b \Delta\theta_{n_\nu}(x, y|\lambda) h(y) dy.$$

converge vers $\int_a^b \Delta\theta(x, y|\lambda) h(y) dy$, si x appartient à E. En tenant compte de la relation

$$\int_a^b |f_n(x)|^2 dx \leqslant \sum |h_p|^2 \leqslant \int_a^b |h(x)|^2 dx,$$

on déduit

$$\lim \int_a^b\int_a^b \Delta\theta_{n_\nu}(x, y|\lambda) g(x) h(y)\, dx dy = \int_a^b\int_a^b \Delta\theta(x, y|\lambda)\, g(x) h(y)\, dx dy.$$

Pour l'étude détaillée des intégrales

$$\int_a^b \theta(x, y|\lambda)\, h(y)\, dx dy,$$

et

$$\int_a^b\int_a^b \theta(x, y|\lambda)\, g(x)\, h(y) dx dy,$$

(et d'autres expressions analogues) je renvois à *E. S.* Chapitre I. On démontre que ces fonctions de λ sont à variation bornée dans l'intervalle $(-l, l)$, quel que soit l, et que les variations sont inférieures ou égales à

$$l k(x) \sqrt{\int_a^b |h(y)|^2 dy},$$

où à

$$\sqrt{\int_a^b |h(y)|^2 dy \int_a^b |g(x)|^2 dy}.$$

La formule d'Hilbert-Schmidt pour le noyau $K_n(x, y)$ peut s'écrire

$$\int_a^b K_n(x, y) h(y) dy = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\lambda} d_\lambda \int_a^b \theta_n(x, y|\lambda)\, h(y) dy.$$

On démontre, par un passage à la limite (*E. S.*, p. 43), que

$$\int_a^b \mathrm{K}(x, y)h(y)dy = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\lambda} d_\lambda \int_a^b \theta(x, y|\lambda)h(y)dy.$$

Si l'intégrale $\int_a^b |g(x)|k(x)dx$ existe, on a aussi (*E. S.*, p. 40)

$$\int_a^b\int_a^b \mathrm{K}(x,y)\, g(x)\, h(y)dxdy = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d_\lambda \int_a^b\int_a^b \theta(x, y|\lambda)\, g(x)\, h(y)}{\lambda}.$$

En considérant le développement de la solution $\varphi_n(x)$ de (27) suivant les fonctions fondamentales $\varphi_{n,p}(x)$, on obtient, par un passage à la limite, une formule exprimant $\mathrm{T}(f, \lambda)$ au moyen de la fonction spectrale $\theta(x, y|\lambda)$. D'une manière analogue on peut généraliser d'autres formules valables pour les noyaux réguliers. Nous résumerons les résultats ainsi obtenus dans l'énoncé suivant :

Soit $\theta(x, y|\lambda)$ la fonction spectrale correspondant à une suite de réduites $\mathrm{K}_n(x, y)$ qui fournit une solution limite $\varphi = \mathrm{T}(f, \lambda)$ bien déterminée. Alors on a, $h(x)$ et $g(x)$ étant des fonctions à carré intégrable :

(28) $$\int_a^b \mathrm{K}(x, y)\, h(y)dy = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\lambda} d_\lambda \int_a^b \theta(x, y|\lambda)\, h(y)dy,$$

(29) $$\int_a^b\int_a^b \mathrm{K}(x,y)\, g(x)\, h(y)dxdy = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d_\lambda \int_a^b\int_a^b \theta(x,y|\lambda)g(x)h(y)dxdy}{\lambda},$$

si $\int_a^b |g(x)|k(x)dx$ existe [1].

(30) $$\varphi = \mathrm{T}(f, \lambda) = f(x) + \lambda \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\mu - \lambda} d\mu \int_a^b \theta(x, y|\mu)f(y)dy,$$

(31) $$\psi = \mathrm{T}'(g, \lambda) = g(x) + \lambda \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\mu - \lambda} d\mu \int_a^b \overline{\theta(x, y|\mu)}\, g(y)dy$$

(32) $$\int_a^b h(x)\, \overline{g(x)}dx$$

$$= \sum h_p \bar{g}_p - \sum\sum \mu_{pq} \bar{g}_p h_q + \int_{-\infty}^{\infty} d_\lambda \int_a^b\int_a^b \theta(x, y|\lambda)\bar{g}(x)\, h(y)dxdy,$$

(1) Si $\mathrm{K}(x,y)$ est de la classe I il suffit de supposer que $g(x)$ appartient à l'ensemble $\overline{\mathrm{D}}$ introduit à la page 414.

où l'on a posé

$$h_p = \int_a^b h(x)\overline{\omega_p(x)}, \qquad g_p = \int_a^b g(x)\overline{\omega_p(x)}dx,$$

$$\mu_{pq} = \int_{-\infty}^{\infty} d\lambda \int_a^b \int_a^b \theta(x, y \mid \lambda)\overline{\omega_p(x)}\omega_q(y)dxdy$$

$\omega_1(x), \omega_2(x), \cdots \omega_n(x), \cdots$ *étant un système de fonctions orthogonales et normales qui engendre l'ensemble linéaire des solutions de l'équation*

$$\int_a^b K(x, y)\,\omega(y)dy = 0 \text{ (}^1\text{)}.$$

D'après la définition des noyaux de la classe I ceux-ci ne peuvent admettre qu'une seule solution limite T(*f*). Il s'ensuit que chaque noyau de la classe I admet une fonction spectrale unique.

La fonction spectrale d'un noyau régulier jouit de certaines propriétés d'orthogonalité importantes qu'on peut exprimer par les formules (²)

$$(33) \qquad \int_a^b \Delta_1\theta(x, s|\lambda)\Delta_2\theta(s, y|\lambda)ds = 0,$$

si les intervalles Δ_2 et Δ_1 n'empiètent pas l'un sur l'autre, et

$$(34) \qquad \int_a^b \Delta\theta(x, s|\lambda)\Delta\theta(s, y|\lambda)ds = \Delta\theta(x, y|\lambda).$$

Ces relations n'ont pas toujours lieu pour une fonction spectrale quelconque. Cela tient à ce qu'on ne peut pas toujours effectuer le passage à la limite $n \to \infty$ sous le signe d'intégration dans les formules

$$\int_a^b \Delta_1\theta_n(x, s|\lambda)\,\Delta_2\theta_n(s, y|\lambda)ds = 0,$$

$$\int_a^b \Delta\theta_n(x, s|\lambda)\,\Delta\theta_n(s, y|\lambda)ds = \Delta\theta_n(x, y|\lambda).$$

Nous pouvons démontrer que *la fonction spectrale d'un noyau de la*

(1) Si K(x, y) est de la classe I tous les μ_{pq} sont nuls.
(2) On suppose que les limites des intervalles Δ, Δ_1, Δ_2 ne coïncident pas avec les points de discontinuité, nécessairement dénombrables, de $\theta(x,y \mid \lambda)$.

classe I satisfait aux relations d'orthogonalité (33) *et* (34). Partons des équations

$$\Delta_1\theta_n(x, y|\mu) - \lambda \int_a^b K_n(x, s)\,\Delta_1\theta_n(s, y|\mu)ds = \int_{\Delta_1}\left(1 - \frac{\lambda}{\mu}\right)d_\mu\theta_n(x, y|\mu)$$

$$\Delta_2\overline{\theta_n(x, z|\mu)} - \lambda \int_a^b K_n(s, x)\,\overline{\Delta_2\theta_n(s, z|\mu)}ds = \int_{\Delta_2}\left(1 - \frac{\lambda}{\mu}\right)d_\mu\overline{\theta_n(x, z|\mu)}.$$

Par un passage à la limite on peut dans cette formule omettre l'indice n. En utilisant la formule fondamentale $\int gT(f)dx = \int fT'(g)dx$ il vient

$$(35)\qquad \int_a^b \Delta_1\theta(x, y|\mu) \int_{\Delta_1}\left(1 - \frac{\lambda}{\mu}\right)d_\mu\overline{\theta(x, y|\mu)}dx$$
$$= \int_a^b \overline{\Delta_2\theta(x, z|\mu)} \int_{\Delta_2}\left(1 - \frac{\lambda}{\mu}\right)d_\mu\theta(x, y|\mu)dx.$$

Cette équation a lieu pour toutes les valeurs non réelles de λ. On démontre qu'elle est équivalente aux relations d'orthogonalité (33) et (34).

Signalons encore le théorème suivant qui correspond au théorème de Parcival pour les systèmes de fonctions orthogonales. Désignons par

$$\int_{-\infty}^{\infty} \omega(\lambda)d_\lambda \int_a^b \theta(x, y|\lambda)\,h(y)dy,$$

la limite en moyenne (par rapport à x), pour $l \to \infty$, de l'expression

$$\int_{-l}^{l} \omega(\lambda)d_\lambda \int_a^b \theta(x, y|\lambda)\,h(y)dy.$$

Si $\theta(x,y|\lambda)$ *satisfait aux conditions d'orthogonalité* (33) *et* (34), *on a*

$$(36)\qquad \int_a^b \left| \int_{-\infty}^{\infty} \omega(\lambda)d_\lambda \int_a^b \theta(x, y|\lambda)h(y)dy \right|^2 dx$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty} |\omega(\lambda)|^2 d_\lambda \int_a^b\int_a^b \theta(x, y|\lambda)\,\overline{h(x)}\,h(y)dxdy$$

$\omega(\lambda)$ *étant une fonction continue et* $h(x)$ *une fonction à carré intégrable* (1).

(1) Cf. *E. S.*, p. 49 et 227.

On peut compléter ce théorème de la manière suivante. Désignons par $G(h(x))$ la fonctionnelle linéaire

$$G(h(x)) = h(x) - \int_{-\infty}^{\infty} d_\lambda \int_a^b \theta(x, y|\lambda)h(y)dy.$$

On vérifie aisément la relation

$$\int_a^b G(h(x))\, \Delta\theta(x, y|\lambda)dx = 0.$$

Ceci posé, on a la formule suivante :

$$(37) \quad \int_a^b \left| AG(h(x)) + \int_{-\infty}^{\infty} \omega(\lambda)d_\lambda \int_a^b \theta(x, y|\lambda)\, h(y)dy \right|^2$$
$$= |A|^2 \int_a^b |G(h(x))|^2 dx + \int_{-\infty}^{\infty} |\omega(\lambda)|^2 d_\lambda \int_a^b\int_a^b \theta(x, y|\lambda)\bar{h}(x)h(y)dxdy.$$

Nous avons vu qu'à chaque suite de réduites $K_n(x, y)$ pour laquelle $T_n(f)$ et $T'_n(g)$ tendent vers des solutions limites $T(f)$ et $T'(g)$ bien déterminées il correspond une fonction spectrale $\theta(x, y|\lambda)$ et une seule. Pour reconnaître si cette fonction spectrale est orthogonale, nous pouvons utiliser le théorème suivant. *La condition nécessaire et suffisante pour que la fonction spectrale* $\theta(x, y|\lambda)$ *satisfasse aux conditions d'orthogonalité* (32) et (33) *est que* $T_n(f)$ *et* $T_n(g)$ *tendent fortement vers leurs limites pour* $n \to \infty$. Remarquons d'abord que nous pouvons exprimer le fait que $T_n(f)$ et $T_n'(f)$ sont fortement convergentes vers $T(f)$ et $T(g)$ par les équations

$$(38) \qquad D(T(f), f|\lambda) = 0, \qquad D(T'(g), g|\lambda) = 0.$$

Si ces relations sont remplies, nous dirons que $T(f)$ et $T'(g)$ sont des *solutions limites maximales* de (11) et (20). La nécessité de la condition du théorème s'obtient immédiatement, en tenant compte de la formule (36), si l'on remplace dans (38) $T(f)$ et $T'(g)$ par les expressions données par les formules (30) et (31). Pour voir que la condition est en même temps suffisante, nous supposerons que $T_n(f)$ et $T'_n(g)$ convergent fortement vers leurs limites. On a

$$\Delta\theta_n(x, y|\lambda) - \lambda \int_a^b K_n(x, s)\Delta\theta_n(s, y|\lambda)ds = \int_\Delta \left(1 - \frac{\lambda}{\mu}\right) d_\mu \theta_n(x, y|\mu).$$

Donc

$$\int_a^b \Delta\theta_n(x, y|\lambda)g(x)dx = \int_a^b T'_n(g)\int_\Delta\left(1-\frac{\lambda}{\mu}\right)d_\mu\theta_n(x, y|\mu)dx.$$

Comme $T'_n(g)$ tend fortement vers sa limite, on trouve (Théorème III p. 410)

$$\int_a^b \Delta\theta(x, y|\lambda)g(x)dx = \int_a^b T'(g)\int_\Delta\left(1-\frac{\lambda}{\mu}\right)d_\mu\theta(x, y|\mu)dx.$$

On a aussi (formule (22))

$$\int_a^b T\left(\int_\Delta\left(1-\frac{\lambda}{\mu}\right)d_\mu\theta(x, y|\mu)\right)g(x)dx = \int_a^b T'(g)\int_\Delta\left(1-\frac{\lambda}{\mu}\right)d_\mu\theta(x, y|\mu)dx.$$

En remarquant que les relations ont lieu quel que soit g, il s'ensuit que

$$T\left(\int_{\Delta_1}\left(1-\frac{\lambda}{\mu}\right)d_\mu\theta(x, y|\mu)\right) = \Delta_1\theta(x, y|\mu).$$

Par le même raisonnement on trouve

$$T'\left(\int_{\Delta_2}\left(1-\frac{\lambda}{\mu}\right)d_\mu\overline{\theta(x, z|\mu)}\right) = \Delta_2\overline{\theta(x, z|\mu)}.$$

Il suffit maintenant d'appliquer la formule (22) pour aboutir à la relation (35) qui est équivalente aux relations d'orthogonalité (33) et (34).

Nous avons vu que les solutions limites $T(f, \lambda)$ $T'(g, \lambda)$ qui sont maximales sont particulièrement intéressantes parce que, pour elles, la fonction spectrale est orthogonale. Par les transformations

$$T(f) = \frac{\bar\lambda}{\bar\lambda - \lambda}(f + U(f)), \qquad T'(f) = \frac{\bar\lambda}{\bar\lambda - \lambda}(g + V(g)),$$

les propriétés intégrales que possèdent les solutions maximales peuvent s'écrire sous la forme simple suivante

$$\begin{aligned} &\int U(f)\overline{U(f_1)}dx = \int f\bar f_1 dx, \\ (39)\qquad &\int V(g)\overline{V(g_1)}dx = \int g\bar g_1 dx, \\ &\int U(f)g dx = \int V(g)f dx. \end{aligned}$$

Nous signalons ici sans démonstration le théorème suivant. Si l'on a trouvé des fonctionnelles linéaires $T_1(f)$ et $T'_1(g)$ solutions respectives de (11) et de (20), définies sur certains ensembles linéaires M et M' de fonctions f et g à carré intégrable et satisfaisant aux relations (39), il est toujours possible de trouver une suite de réduites $K_n(x, y)$ telles que les solutions limites $T(f)$ et $T'(g)$ correspondantes coïncident avec les fonctionnelles $T_1(f)$ et $T'_1(g)$, lorsque f et g appartiennent à M ou à M'.

Pour que le noyau $K(x, y)$ *possède une fonction spectrale orthogonale il faut que les équations homogènes* (pour λ non réel)

$$\varphi - \lambda S(\varphi) = 0, \tag{40}$$

$$\psi - \lambda S'(\psi) = 0, \tag{41}$$

admettent le même nombre de solutions linéairement indépendantes. Voici la démonstration : Supposons, pour simplifier, que les nombres des solutions indépendantes soient finis. Considérons des fonctionnelles $U(f)$ et $V(g)$ correspondant à une fonction spectrale orthogonale. Démontrons d'abord que $U(\overline{\omega})$ est toujours une solution de (40) si ω est solution de (41). On a, en effet,

$$\omega - \lambda S'(\omega) = 0, \qquad \overline{\omega} - \overline{\lambda} S(\overline{\omega}) = 0,$$

$$\overline{\omega} - \lambda S(\overline{\omega}) = \left(1 - \frac{\lambda}{\overline{\lambda}}\right)\overline{\omega},$$

d'où l'on conclut

$$T(\overline{\omega}) = \frac{\overline{\omega}}{1 - \frac{\lambda}{\overline{\lambda}}} + \Phi,$$

où Φ est une solution de (40). On en déduit

$$U(\overline{\omega}) = \frac{\overline{\lambda} - \lambda}{\overline{\lambda}} T(\overline{\omega}) - \overline{\omega} = \frac{\overline{\lambda} - \lambda}{\overline{\lambda}} \Phi.$$

Il s'ensuit que $U(\overline{\omega})$ est solution de (40). On démontre d'une manière analogue que $V(\overline{\Phi})$ satisfait à (41) si Φ est une solution quelconque de (40). Ceci posé, désignons par $\Phi_1, \Phi_2, \cdots \Phi_n$ un système complet de solutions orthogonales et normales de (40) et par $\omega_1, \omega_2, \cdots \omega_m$ un système analogue pour l'équation (41).

D'après les résultats que nous venons d'obtenir, on a

$$U(\overline{\omega}_p) = \sum_{v=1}^{n} a_{pv}\Phi_v, \qquad p = 1, 2, \cdots, m.$$

Nous avons, en outre

$$\int_a^b U(\overline{\omega}_p)\,\overline{U(\overline{\omega}_q)}dx = \sum_{v=1}^{n} a_{pv}\overline{a}_{qv} = \int_a^b \overline{\omega}_p\omega_q dx = \begin{cases} 0 & p \neq q, \\ 1 & p = q. \end{cases}$$

Les expressions $\sum_{v=1}^{n} a_{pv}\Phi_v$ $(p = 1, 2, \cdots, m)$ forment donc un système de formes linéaires et orthogonales à n variables. Il s'ensuit que $m \leqslant n$. En considérant les expressions $V(\overline{\Phi}_p)$ on trouve d'une manière analogue $n \leqslant m$. On a donc $n = m$, C. Q. F. D.

Supposons maintenant $m = n$. En utilisant un théorème énoncé précédemment nous pouvons démontrer de proche en proche l'existence de fonctionnelles U et V satisfaisant aux conditions (39) si f est orthogonale à $\overline{\omega}_p$, $(p = 1, 2, \cdots, n)$ et si g est orthogonale à $\overline{\Phi}_p (p = 1, 2, \cdots, n)$. On trouve en même temps que U et V sont déterminés sans ambiguïté pour ces ensembles de fonctions. Il nous reste à définir $U(f)$ et $V(g)$ pour les $\overline{\omega}_p$ et les $\overline{\Phi}_p$. Nous pouvons poser

$$U(\overline{\omega}_p) = \sum_{v=1}^{n} a_{pv}\Phi_v,$$

où les a_{pv} sont les coefficients dans une matrice unitaire quelconque. Si les a_{pv} sont choisis, les expressions $V(\overline{\Phi}_p)$ sont complètement déterminées. On obtient le résultat : *Si les équations* (40) et (41) *ont le même nombre n de solutions linéairement indépendantes pour λ non réel, il existe pour le noyau* $K(x, y)$ *une infinité de fonctions spectrales orthogonales dépendant d'une transformation unitaire arbitraire à n variables.*

III. — Applications

Les formes hermitiques à une infinité de variables.

Il est presque évident que la théorie générale des équations intégrales

à noyau hermitique embrasse comme cas particulier celle des formes hermitiques

$$A(x) = \sum_{p,q}^{\infty} a_{pq} x_p x_q$$

à une infinité de variables. On peut, en effet, faire corespondre à $A(x)$ un noyau hermitique $K(x, y)$ défini par les relations :

$$K(x, y) = a_{pq} \quad \text{pour} \quad \begin{cases} p - 1 < x < p, \\ q - 1 < y < q, \end{cases}$$

$$K(x, y) = 0 \quad \text{sur les lignes} \quad x = p, \quad y = q,$$

$$p = 1, 2, \cdots, \qquad q = 1, 2, \cdots,$$

tel que l'on ait

$$\sum_{p,q}^{m} a_{pq} x_p x_q = \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} k(x, y)\, h_m(x)\, h_m(g) dx dy,$$

où l'on a posé

$$h_m(x) = x_p \quad \text{pour} \quad p - 1 < x < p, \qquad p < m,$$
$$h_m(x) = 0 \quad \text{»} \quad x > m.$$

Supposons maintenant que les séries

$$\sum_{q=1}^{\infty} |a_{pq}|^2,$$

soient convergentes quel que soit p. Cela revient à dire que l'intégrale

$$\int_0^{\infty} |K(x, y)|^2 dy$$

est convergente. Considérons le système d'équations linéaires à une infinité d'inconnues

$$x_p - \lambda \sum_{q=1}^{\infty} a_{pq} x_q = \alpha_p \qquad (p = 1, 2, \cdots).$$

En posant $\varphi(x) = x_p$ pour $p - 1 < x < p$ et $f(x) = \alpha_p$ pour $p - 1 < x < p$, on voit que la détermination de toutes les solutions

$x_1, x_2, \cdots, x_n, \cdots$ dont la somme $\sum |x_p|^2$ converge est équivalente à la recherche des solutions à carré intégrable de l'équation intégrale

$$\varphi(x) - \lambda \int_0^\infty K(x, y)\, \varphi(y) dy = f(x).$$

En appliquant les résultats des chapitres précédents, on voit qu'un grand nombre des théorèmes que M. HILBERT a établi pour les formes quadratiques bornées subsistent sous les hypothèses que nous avons considéré ici.

Les fractions continues.

Considérons des formes quadratiques du type suivant

$$J(x) = \sum_{p=1}^{\infty} a_p x_p^2 - 2 \sum_{p=1}^{\infty} b_p x_p x_{p+1}.$$

Déjà M. HEINE (Handbuch der Theorie der Kugelfunktionen Bd. I. Teil II) a remarqué que la théorie de ces formes est étroitement liée à celle de la fraction continue

$$\cfrac{1}{a_1 - \mu - \cfrac{b_1^2}{a_2 - \mu - \cfrac{b_2^2}{a_3 - \mu - \cdots}}}$$

Cette relation a été étudiée de plus près par M. HELLINGER et TOEPLITZ (1).

Si l'on considère le tableau des coefficients a_{pq} de la forme $J(x)$ ($J(x) = \sum a_{pq} x_p x_q$), on voit que la série $\sum_{q=1}^{\infty} |a_{pq}|^2$ est convergente quel que soit p (elle ne contient, en effet, qu'un nombre fini de termes). On peut donc appliquer la théorie générale à la forme $J(x)$. On retrouve ainsi la théorie de STIELTJES ainsi que certains résultats plus récents de MM. GROMMER et HAMBURGER. Au lieu de résumer ici mes conférences sur cette question je renvois le lecteur à mon ouvrage *E. S.* déjà cité p. 189-220, et à mon article sur les équations intégrales singulières dans les Comptes Rendus du sixième Congrès des Mathématiciens Scandinaves.

(1) Voir HELLINGER et TOEPLITZ, Zur Einordnung der Kettenbruchtheorie in die Theorie der quadratischen Formen von unendlich vielen Veränderlichen, *Journal für Math.*, 1914 ; et E. HELLINGER, Zur Stieltjesschen Kettenbruchtheorie, *Math. Ann.*, 1922, Band 86.

L'équation de Schrödinger.

Nous essayerons d'abord une déduction de l'équation de Schrödinger. Considérons un point matériel de masse m se mouvant dans un champ des forces ayant une fonction des forces U indépendante du temps. En vertu du principe de moindre action les trajectoires correspondant à l'énergie E sont déterminées par la condition de rendre minimum l'intégrale

$$\int_{P_0}^{P} \sqrt{2(U + E)}\, \sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2},$$

P_0, et P étant deux points quelconques de la trajectoire. Écrivons, pour abréger, $2(U + E) = \omega$. On obtient les équations différentielles :

$$\frac{d}{ds}\left(\sqrt{\omega}\frac{dx}{ds}\right) = \frac{1}{2\sqrt{\omega}}\frac{\partial\omega}{\partial x}.$$

$$\frac{d}{ds}\left(\sqrt{\omega}\frac{dy}{ds}\right) = \frac{1}{2\sqrt{\omega}}\frac{\partial\omega}{\partial y},$$

$$\frac{d}{ds}\left(\sqrt{\omega}\frac{dz}{ds}\right) = \frac{1}{2\sqrt{\omega}}\frac{\partial\omega}{\partial z}.$$

En introduisant les notations

$$\sqrt{\omega}\frac{dx}{ds} = p, \qquad \sqrt{\omega}\frac{dy}{ds} = q, \qquad \sqrt{\omega}\frac{dz}{ds} = r,$$

on en déduit le système

$$\frac{dx}{p} = \frac{dy}{q} = \frac{dz}{r} = \frac{dp}{\frac{1}{2}\frac{\partial\omega}{\partial x}} = \frac{dq}{\frac{1}{2}\frac{\partial\omega}{\partial y}} = \frac{dn}{\frac{1}{2}\frac{\partial\omega}{\partial z}} = \frac{ds}{\sqrt{\omega}}. \tag{42}$$

Or, on voit aisément que ces équations sont les équations différentielles des bicaractéristiques (ou plutôt la projection des bicaractéristiques dans l'espace) d'une certaine équation aux dérivées partielles du second ordre et du type hyperbolique

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} - C\omega(x, y, z)\frac{\partial^2 V}{\partial t^2} = 0, \tag{43}$$

où C est une constante arbitraire. Les surfaces caractéristiques de (43) sont définies par l'équation

$$\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)^2 - C\omega = 0. \tag{44}$$

Les bicaractéristiques sont les caractéristiques de cette équation

du premier ordre (voir HADAMARD, *Propagation des ondes*). Les équations différentielles de ces caractéristiques sont les suivantes

$$(45)\qquad \frac{dx}{2p} = \frac{dy}{2q} = \frac{dz}{2r} = \frac{dp}{C\frac{\partial\omega}{\partial x}} = \frac{dq}{C\frac{\partial\omega}{\partial y}} = \frac{dr}{C\frac{\partial\omega}{\partial z}} = \frac{dt}{2(p^2+q^2+r^2)},$$

où l'on a posé $\frac{\partial t}{\partial x} = p$, $\frac{\partial t}{\partial y} = q$, $\frac{\partial t}{\partial z} = r$. Remplaçons dans (45) p, q, r par $p\sqrt{C}q$, $q\sqrt{C}$, $r\sqrt{C}$. On obtient le système :

$$\frac{dx}{p} = \frac{dy}{q} = \frac{dz}{r} = \frac{dp}{\frac{1}{2}\frac{\partial\omega}{\partial x}} = \frac{dq}{\frac{1}{2}\frac{\partial\omega}{\partial y}} = \frac{dr}{\frac{1}{2}\frac{\partial\omega}{\partial z}}.$$

En comparant avec les formules (42), on voit que *les trajets des bicaractéristiques dans l'espace coïncident avec les trajectoires du mouvement dynamique*. Les bicaractéristiques jouent le rôle de rayons pour le mouvement ondulatoire régi par l'équation (43).

Il est remarquable que la vitesse a de propagation suivant la bicaractéristique est différente de la vitesse dynamique v et cela quelle que soit la constante C. On déduit, en effet, de (45)

$$\frac{ds}{2\sqrt{p^2+q^2+r^2}} = \frac{ds}{2\sqrt{C\omega}} = \frac{dt}{2C\omega},$$

d'où il suit

$$a = \frac{1}{\sqrt{C\omega}},$$

tandis qu'on a

$$v = \sqrt{\frac{\omega}{m}}.$$

Or, il est possible de choisir C de manière que v soit la vitesse de groupe de certaines ondes de (43) correspondant à différentes valeurs de E. Pour définir cette vitesse de groupe, il faut choisir, pour chaque valeur de E, une certaine fréquence ν, fonction de E. On peut aussi considérer E comme fonction de ν. Ceci posé, la vitesse de groupe b est définie par l'équation

$$\frac{1}{b} = \frac{d}{d\nu}\left(\frac{\nu}{a}\right) = \frac{d}{d\nu}(\nu\sqrt{C}\cdot\sqrt{\omega}) = \sqrt{\omega}\,\frac{d(\nu\sqrt{C})}{d\nu} + \nu\,\frac{\sqrt{C}}{\sqrt{\omega}}\cdot\frac{dE}{d\nu}.$$

En écrivant $b = v = \sqrt{\frac{m}{\omega}}$, et en utilisant la relation $\omega = 2(\text{U} + \text{E})$, on en déduit

$$(46)\qquad 2\text{U}\,\frac{d(\nu\sqrt{\text{C}})}{d\nu} + 2\text{E}\,\frac{d(\nu\sqrt{\text{E}})}{d\nu} + \nu\sqrt{\text{C}}\,\frac{d\text{E}}{d\nu} = \sqrt{m}.$$

Remarquons que E et C sont indépendants de x, y, z, tandis que U est une fonction de ces variables. Pour que (46) ait lieu il faut donc que le coefficient de U soit égal à zéro, c'est-à-dire

$$(47)\qquad \frac{d(v\sqrt{\text{C}})}{d\nu} = 0.$$

L'équation (46) nous donne encore

$$(48)\qquad v\sqrt{\text{C}}\,\frac{d\text{E}}{d\nu} = \sqrt{m}$$

De (47) et (48) on déduit maintenant les relations suivantes

$$\text{E} = h\nu \qquad \text{(Relation de Planck)},$$

où h est une contante, et

$$\text{C} = \frac{m}{\text{E}^2}.$$

L'équation (43) peut donc s'écrire

$$(49)\qquad \Delta\text{V} - 2m\,\frac{\text{U} + \text{E}}{\text{E}^2}\,\frac{\partial^2\text{V}}{\partial t^2} = 0.$$

En posant

$$\text{V} = e^{2\pi i\nu t}\,\varphi(x, y, z),$$

on obtient

$$(50)\qquad \Delta\varphi + 2m(\text{U} + \text{E})\left(\frac{2\pi}{h}\right)^2\varphi = 0.$$

Le point fondamental dans la théorie de M. Schrödinger est l'hypotèse que les « niveaux d'énergie » qui correspondent aux « orbites possibles » de la théorie de M. Bohr sont les valeurs caractéristiques de l'équation (50), E étant le paramètre, c'est-à-dire les valeurs de E, pour lesquelles l'équation (50) admet une solution φ à carré intégrable, le domaine d'intégration étant l'espace entier.

Nous allons étudier de plus près le cas où le champ des forces U est créé par l'attraction newtonienne d'un nombre fini de masses con-

centrées en des points fixes dans l'espace. Nous montrerons que l'équation (50) ne peut admettre de solution à carré intégrable que -our un nombre dénombrable de valeurs réelles de E. En écrivai [illegible] $\Big(\frac{2\pi}{h}\ ^{2}$, nous pouvons écrire l'équation (50) sous la forme

$$\Delta\varphi + (W + \lambda)\varphi = 0, \tag{51}$$

où

$$W(p) = \sum \frac{\alpha_v}{r_v} + \beta,$$

les α_v et β étant des constantes positives et les r_v désignant les distances du point variable p à certains points fixes. Nous chercherons d'abord une fonction de GREEN $G(p, q)$ de l'équation

$$\Delta\varphi - \varkappa^2\varphi + W\varphi = 0,$$

où $\varkappa$ a une valeur que nous allons préciser plus loin. En adjoignant l'équation

$$\Delta H - \varkappa^2 H = 0,$$

qui admet la solution $H(p, q) = \frac{e^{-\varkappa r_{pq}}}{r_{pq}}$ (r_{pq} désignant la distance entre les points p et q), et en appliquant une formule de GREEN, on démontre que la fonction $G(p, p_1)$ peut s'obtenir par la résolution de l'équation intégrale

$$G(p, p_1) - H(p, p_1) - \frac{1}{4\pi}\int H(p, q)\, U(q)\, G(q, p_1) d\omega_q = 0. \tag{52}$$

En introduisant les fonctions

$$\Omega(p, q) = \sqrt{W(p)}\, H(p, q)\sqrt{W(q)},$$

$$L(p, q) = \sqrt{W(p)}\, G(p, q)\sqrt{W(q)}, \tag{53}$$

nous pouvons écrire (52) sous la forme

$$L(p, p_1) - \frac{1}{4\pi}\int \Omega(p, q)\, L(q, p_1) d\omega_q = \Omega(p, p_1) \tag{54}$$

Pour résoudre cette équation, nous avons besoin du théorème suivant (*E. S.*, p. 12) : S'il existe une fonction positive $A(p)$ telle que

$$\int |K(p, q)| A(q) d\omega_q < kA(p)$$

(k = constante indépendante de p) $K(p, q)$ est un noyau borné (au sens de M. HILBERT) dont la borne ne dépasse pas k. Prenons $A(q) = \sqrt{W(q)}$. On a

$$\int \Omega(p, q)\, A(q) d\omega_q = A(p) \int \frac{e^{-\varkappa r_{pq}}}{r_{pq}} \left(\sum_{v=1}^{N} \frac{\alpha_v}{r_{pq_v}} + \beta \right) d\omega_q.$$

On peut prendre $\varkappa$ suffisamment grand pour que l'intégrale du second membre soit inférieure à un nombre positif $< 4\pi$ quel que soit p. $\Omega(p, q)$ est donc un noyau borné et l'on peut résoudre l'équation (54) par la série de Neumann. La solution obtenue $L(p, q)$ est, elle aussi, un noyau borné. La fonction $G(p, q)$ cherchée s'obtient maintenant par la formule (53). En remarquant que $\sqrt{W(p)} < \sqrt{\beta}$ on trouve que $G(p, q)$ est un noyau borné.

Ceci posé, on démontre (par une formule de GREEN) que chaque solution à carré intégrable de l'équation différentielle (51) est en même temps solution de l'équation intégrale

$$\varphi(p) - \frac{\lambda + \varkappa^2}{4\pi} \int G(p, q)\, \varphi(q) d\omega_q = 0,$$

et inversement. Le noyau de cette équation étant un noyau borné d'HILBERT, il s'ensuit que l'équation (50) ne peut admettre de solution à carré intégrable que pour un nombre dénombrable de valeurs réelles de λ. C. Q. F. D.

(1) Cf *E. S.*, pp. 176-179.

(Conférences faites à l'Institut H. Poincaré entre le 30 Avril et le 24 Mai 1930).

Imprimerie des Presses Universitaires de France,
Paris-Saint-Amand. — 21-7-1931.

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE
49, Boulevard Saint-Michel, PARIS (Ve)

EXTRAIT DU CATALOGUE

ACTIVATION ET STRUCTURE DES MOLÉCULES

Compte rendu de la
Réunion internationale de Chimie-Physique (Oct. 1928)

Un vol. 19,5 × 27 de 572 pages, avec graphiques et hors textes : relié, 165 fr. ; broché . . . . 150 fr.

CONSTITUTION ET THERMOCHIMIE DES MOLÉCULES

Les constituants moléculaires
Les liaisons intramoléculaires – La valeur énergétique des liaisons

A. et M. GOSSELIN

Préface de M. CAMILLE MATIGNON, Membre de l'Institut

Un vol. in-8° de 232 pages . . . . 40 fr.

COURS DE CHIMIE-PHYSIQUE

Études des équilibres chimiques et des vitesses de réaction
Théorie moléculaire et atomique
Principes de thermochimie, d'électrochimie et de stéréochimie
Problèmes résolus

A. MULLER

Un vol. in-8°, VIII-380 pages . . . . 40 fr.

JOURNAL DE CHIMIE-PHYSIQUE

Fondé en 1903 par PHILIPPE A. GUYE

et

REVUE GÉNÉRALE DES COLLOÏDES

publiés avec le concours de la

SOCIÉTÉ DE CHIMIE-PHYSIQUE

ABONNEMENTS : Un an, France et Étranger . . . . . . 125 fr.
Un numéro spécimen est adressé contre la somme de 15 fr.

Prix du fascicule : **35** *francs*
Abonnement : un volume de quatre fascicules : **120** *francs*